

Bio-inspirierte photonische Materialien auf der Basis ultrahochmolekularer Blockcopolymere



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

kumulative Dissertation

vorgelegt von

Michael Appold, M.Sc.

aus Offenbach am Main

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Markus Biesalski
Drittgutachter:	Prof. Dr. Holger Frey

Darmstadt 2019

Tag der Einreichung: 22. Mai 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 08. Juli 2019

Bio-inspirierte photonische Materialien auf der Basis ultrahochmolekularer Blockcopolymere.

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt zu Erlangung des Grades Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) kumulative Dissertation vorgelegt von Michael Appold, M. Sc. aus Offenbach am Main.

Die Dissertation wurde im Jahr 2019 auf TUpriints veröffentlicht:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-86462

URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/8646>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints, dem E-Publishing-Service der TU Darmstadt.
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>



Die Veröffentlichung steht unter folgender *Creative Commons* Lizenz:

CC BY-NC-ND 4.0 International – Creative Commons, Namensnennung, nicht kommerziell, keine Bearbeitung

<https://creativecommons.org/licences/>

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei in der Zeit von Januar 2015 bis Dezember 2018 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

Wissenschaftliche Artikel

- [1] C. Rüttiger*, M. Appold*, H. Didzoleit, A. Elis, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, „Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers“, *Macromolecules*, **2016**, 49, 3415-3426. (*geteilte Erstautorenschaft)
- [2] M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Polyvinylpyridine-Grafted Block Copolymers by an Iterative All Anionic Polymerization Strategy“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2018**, 219, 1700187.
- [3] M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, „Multi-stimuli responsive block copolymers as a smart release platform for a polypyridyl ruthenium complex“, *Polymer Chemistry*, **2017**, 8, 890-900.
- [4] M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, „One-Step Anionic Copolymerization Enables Formation of Linear Ultrahigh-Molecular-Weight Block Copolymer Films Featuring Vivid Structural Colors in the Bulk State“, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, 10, 18202-18212.
- [5] M. Appold, M. Gallei, „Bio-Inspired Structural Colors based on Linear Ultra-High Molecular Weight Block Copolymers“, *ACS Applied Polymer Materials*, **2019**, 1, 239-250.
- [6] M. Appold, J. Bareuther, M. Gallei, „Anionic Grafting to Strategies for Functional Polymethacrylates: Convenient Preparation of Stimuli-Responsive Block Copolymer Architectures“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2019**, 1800548.

Wissenschaftliche Artikel aus nationalen und internationalen Kooperationen

- [7] S. Behzadi, M. Gallei, J. Elbert, M. Appold, G. Glasser, K. Landfester, D. Crespy, „A triblock vs. blends of diblock copolymers for nanocapsules addressed by three independent stimuli“, *Polymer Chemistry*, **2016**, 7, 3434.
 - [8] J. von Irmer, S. Vowinkel, D. Scheid, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Appold, M. Gallei, „Surface-initiated atom transfer radical polymerization of electrochemically responsive cobalt-methacrylates“, *Polymer*, **2017**, 122, 303-311.
 - [9] E. Grune, T. Johann, M. Appold, C. Wahlen, J. Blankenburg, D. Leibig, A. H. E. Müller, M. Gallei, H. Frey, „Tapered Block Copolymers with Narrow Taper: A Fundamental Study Reveals that one Methyl Group Makes the Difference“, *Macromolecules*, **2018**, 51, 3527-3537.
-

-
- [10] E. Grune, M. Appold, A. H. E. Müller, M. Gallei, H. Frey, „Anionic Copolymerization Enables the Scalable Synthesis of Alternating (AB)_n Multiblock Copolymers with High Molecular Weight in n/2 Steps”, *ACS Macro Letters*, **2018**, 7, 807-810.
- [11] M. Steube, T. Johann, E. Galanos, M. Appold, C. Rüttiger, M. Mezger, M. Gallei, A. H. E. Müller, G. Floudas, H. Frey, „Isoprene/Styrene Tapered Multiblock Copolymers with up to Ten Blocks: Synthesis, Phase Behavior, Order and Mechanical Properties”, *Macromolecules*, **2018**, 51, 10246-10258.
- [12] E. Grune, J. Bareuther, J. Blankenburg, M. Appold, L. Shaw, A. H. E. Müller, G. Floudas, L. R. Hutchings, M. Gallei, H. Frey, „Towards bio-based tapered block copolymers: the behavior of myrcene in the statistical anionic copolymerization”, *Polymer Chemistry*, **2019**, 10, 1213-1220.
- [13] E. Galanos, E. Grune, C. Wahlen, A. H. E. Müller, M. Appold, M. Gallei, H. Frey, G. Floudas, „Tapered Multiblock Copolymers Based on Isoprene and 4-Methyl Styrene: Influence of the Tapered Interface on the Self-assembly and Thermomechanical Properties”, *Macromolecules*, **2019**, 52, 1577-1588.
- [14] W. Cao, S. Xia, M. Appold, N. Saxena, L. Bießmann, S. Grott, M. Gallei, S. Bernstorff, P. Müller-Buschbaum, „Self-Assembly in ultrahigh molecular weight diblock copolymer thin films”, eingereicht.

Vorträge

- [15] M. Appold, M. Gallei, „Structure Formation of Block Copolymer Based Photonic Materials and Functionalization Strategies”, 255th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts*, **2018**.
- [16] R. Klein, K Burlon, C. Meyer, M. Gallei, M. Appold, M. Rehahn, „Novel Coupling Agents as Adhesion Promoters between Thermoplastics and Metal”, Euro Hybrid Materials and Structures 2014, *Book of Abstracts*, **2014**.
- [17] H. Frey, E. Grune, M. Steube, P. von Tiedemann, C. Wahlen, T. Johann, A. H. E. Müller, G. Floudas, M. Appold, M. Gallei, „Block Number and Sequence of (AB)_n Multiblock Copolymers”, Biennial Meeting of the GDCh-Division of Macromolecular Chemistry in Karlsruhe, *Book of Abstracts*, **2018**.

Poster

- [18] M. Appold, C. Rüttiger, M. Gallei, „Synthesis of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers”, World Congress on Living Polymerizations and Polymers, *Book of Abstracts*, **2016**.
- [19] M. Appold, L. Proskurjakov, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, „Ultra-High Molecular Weight Block Copolymers for Photonic Applications in the Bulk State”, 255th ACS National Meeting & Exposition, *Book of Abstracts*, **2018**.
-

-
- [20] W. Cao, S. Xia, M. Appold, M. Gallei, P. Müller-Buschbaum, „Thin films of ultrahigh molecular weight diblock copolymers”, DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie gemeinsam mit der EPS, *Book of Abstracts*, **2018**.
- [21] M. Steube, T. Johann, E. Grune, M. Appold, C. Rüttiger, M. Gallei, G. Floudas, H. Frey, „(AB)_n Multiblock Copolymers: Tapered Systems up to 10 Blocks based on Styrene and Isoprene”, Biennial Meeting of the GDCh-Division of Macromolecular Chemistry in Karlsruhe, *Book of Abstracts*, **2018**.
- [22] W. Cao, S. Xia, X. Jiang, M. Appold, M. Opel, M. Gallei, M. Schwartzkopf, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum, „Self-assembly of large nanoparticles in ultrahigh molecular weight linear diblock copolymer films”, DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, *Book of Abstracts*, **2019**.
-



Danksagung

Zuerst gilt mein Dank Herrn Professor Dr. Matthias Rehahn, der mir die Möglichkeit gegeben hat meine Promotion in seinem Arbeitskreis durchführen zu können.

Mein ganz besonderer Dank gilt an dieser Stelle Professor Dr.-Ing. Markus Gallei, der mich während den letzten vier Jahren betreut hat und ohne den diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre. Durch ihn wurde mein reges Interesse auf dem Gebiet der Polymerchemie bereits in der Bachelor-Thesis geweckt und ist bis zum heutigen Tage ungebrochen. Ich danke Dir für die vielen motivierenden, so wie sehr aufschlussreichen Gespräche und den Beistand während meiner gesamten Arbeit. Zusätzlich bin ich Dir sehr dankbar für die vielen fruchtbaren wissenschaftlichen Kooperationen und der Möglichkeit an nationalen, so wie internationalen Konferenzen teilnehmen zu dürfen.

Insgesamt gilt mein Dank dem kompletten Arbeitskreis für viele schöne, lustige und gemeinsame Momente. Leute, es war eine geile Zeit mit euch und ich habe es genossen mit euch zusammenarbeiten zu dürfen.

Ein spezieller Dank geht an Rütli, Seppel und Steffen, die mit mir gemeinsam ihre Promotion begonnen haben und nun auch beenden werden. Seppel, Rütli ihr wart die besten Laborkollegen. Es hat riesen Spaß mit euch gemacht und ich danke euch für die zahlreichen Fachgespräche und vielen schönen und lustigen persönlichen Momente mit euch (USA *six flags*). Steffen, es war eine coole Zeit mit Dir, obwohl du ein (verzeihe mir bitte den Ausdruck) „Partikelmensch“ warst. Ich denke heute noch sehr gerne an die ACS und den anschließenden schönen Urlaub in den USA und Kanada mit dir zurück. Es war ein geiler Trip (Steakhaus).

Mein weiterer Dank gilt Jonas, Martina, Erik, Julia und Lea für viele sehr schöne Momente. Ihr habt mir gerne den Feierabend bei einem kleinen Bierchen oder einem netten Glas Rotwein in einer köstlichen kulinarischen Atmosphäre versüßt. Ich werde unsere gemeinsamen Abende wie beispielsweise im Hobbit wirklich sehr vermissen, es war eine großartige und lustige Zeit mit euch. Und Jonas vielen Dank, dass du mir das idyllische Peine gezeigt hast und danke für den verpeiltesten Moment des Jahres (haben wir 10 Uhr morgens oder abends?).

An dieser Stelle möchte ich mich besonders bei Tamara bedanken. Wir kennen uns nun schon verdammt lange und haben von der Schule bis heute den gleichen chemischen Weg bestritten. Du warst immer für mich da, egal wann, und manchmal hätte ich nicht gewusst, was ich ohne

dich machen würde. Ich hoffe das wird sich auch niemals ändern. Vielen Dank. Du bist einfach die Beste!!!

Auch möchte ich meinen Praktikanten Lili, Jenny, Martin, Kai und Katharina für eine hervorragende Arbeit danken. Es hat sehr viel Spaß mit euch gemacht und ihr habt mir bei meiner Arbeit wirklich sehr geholfen.

Des Weiteren gilt mein Dank Cornelia Gräfin, Marion Trautmann und Dr. Matthias „Wittus“ Wittemann für die Beseitigung vieler bürokratischer Hürden und den vielen analytischen Messungen meiner Polymerproben. Wittus ich werde unsere Fachgespräche über Fußball echt vermissen.

Ein weiterer Dank gilt der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Holger Frey, insbesondere Eduard Grune und Marvin Steube für viele hervorragende und fruchtbare gemeinsame Kooperationen. Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Christina Lederle und Dr. Christian Dietz aus der Gruppe von Prof. Dr. Stühn, beziehungsweise der Gruppe von Prof. Dr. Stark und Dr. Gasser für eine ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Auch möchte ich mich bei der Chemikalienausgabe, den Hausmeistern und der Glasbläserei bedanken, die das Arbeiten an der Uni überhaupt erst ermöglicht haben. Des Weiteren danke ich der NMR-Abteilung für die schnelle und zuverlässige Messung vieler Proben sowie Dr. Frank Malz und Dr. Brigitte Hertel für die freundliche Unterstützung bei diversen TEM-Messungen.

Außerdem möchte ich mich bei meinen bisher noch nicht erwähnten Studienkollegen bedanken. Lutz, Jenny, Maria, George, Felix und Ohlig, es war eine lustige Zeit mit euch. Ohlig, Du bist der beste Mitbewohner *ever*!

Natürlich möchte ich mich auch bei Tamara, Konni, Alex, Jonas und Rütli für das Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken. Ihr habt den einen oder anderen Bock herausgefiltert!

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich immer unterstützt und mich immer wieder aufgefangen haben, auch in schwierigen Momenten. Insbesondere möchte ich meiner Mama Ingrid, meiner Schwester Melanie und meinem besten Freund Robin dafür danken, dass sie mein Leben lang für mich da sind und immer an mich geglaubt haben. Ich bin froh, dass es euch gibt. Auch möchte ich mich bei meinem Papa Wolfgang und meinem Opa Georg bedanken, die dies leider nicht mehr miterleben können (RIP). Ein weiterer Dank geht an meine Mannschaftskollegen und Freunde vom TV Dreieichenhain. Ihr seid einfach die geilste Mannschaft!

1	Einleitung	1
2	Herstellung Blockcopolymer-basierter Materialien	5
2.1	Anionische Polymerisation	5
2.1.1	Initiatoren	7
2.1.2	Kinetik der anionischen Polymerisation	9
2.1.3	Molekulargewichtsverteilung	11
2.1.4	Einfluss des Lösungsmittels auf die Kinetik	11
2.1.5	Polymerisierbare Monomere	13
2.1.6	Übertragungsreaktionen	14
2.1.7	Anionische Polymerisation von Styrol und Isopren	17
2.1.8	Anionische Polymerisation von Methacrylaten	19
2.1.9	Synthese von Blockcopolymeren	21
2.2	Funktionalisierung von Blockcopolymeren	23
3	Selbstanordnung von Blockcopolymeren auf der Nanometerskala	27
3.1	Mikrophasenseparation	27
3.1.1	Weak Segregation Limit (WSL)	30
3.1.2	Strong Segregation Limit (SSL)	31
3.1.3	Intermediate Segregation Limit (ISL)	33
3.2	Selbstanordnung von Blockcopolymeren in Lösung	34
4	Funktionale Blockcopolymere in den Nanowissenschaften	37
4.1	Stimulus-responsive Polymere	38
4.2	Anwendungen von funktionalen Blockcopolymeren	42
5	Wechselwirkung von Licht mit weicher Materie	47
5.1	Strukturfarben in der Natur	48
5.2	Photonischer Kristall	50
5.3	Wechselwirkung von Licht mit photonischen Kristallen	53
5.4	Streufarben	59
5.5	Blockcopolymer-basierte photonische Materialien	62
6	Ziel der Arbeit	67
7	Kumulativer Teil der Dissertation	69
7.1	Photonische Materialien auf der Basis ultrahochmolekularer Blockcopolymere	69
7.1.1	Synthese über eine sequenzielle anionische Polymerisation	70
7.1.2	Synthese über eine <i>One-Pot</i> Strategie	83
7.2	Hochmolekulare funktionale <i>Graft</i> -Blockcopolymere	95
7.2.1	Ferrocen-haltige <i>Graft</i> -Blockcopolymere	96
7.2.2	Poly(2-vinylpyridin)-haltige <i>Graft</i> -Blockcopolymere	109

7.2.3	Polymethacrylat-haltige <i>Graft</i> -Blockcopolymere	119
7.3	Multifunktionale Blockcopolymere als <i>Drug-Delivery</i> Systeme	132
8.....	Zusammenfassung und Ausblick	145
9.....	Anhang	147
I.....	Abkürzungsverzeichnis	149
II	Abbildungsverzeichnis	155
III....	Schemenverzeichnis	159
IV	Literaturverzeichnis	161

1 Einleitung

Die Evolution der Menschheit hat in ihrer mehr als millionenjährigen Geschichte die verschiedensten Gesellschaftsformen von der Steinzeit bis hin zum Zeitalter der Globalisierung hervorgebracht. Dieser gesellschaftliche Wandel hat zwangsläufig auch zu einer Veränderung des Lebensraumes von Höhlen bis hin zu modernen, hoch technologisierten Millionenmetropolen geführt. Früher ging es darum, neue Landflächen zu erschließen und Städte entsprechend weitläufig wachsen zu lassen. Aufgrund der mangelnden Fläche wird heutzutage allerdings weniger weitläufig, sondern konsequenterweise in die Höhe gebaut. Dementsprechend ist das typische Stadtbild zahlreicher Metropolen nunmehr maßgeblich durch Wolkenkratzer geprägt. Der stetige gesellschaftliche Wandel wurde hierbei durchweg von neuen Entwicklungen und Fortschritten in den Bereichen Wissenschaft und Technik begleitet. Hierbei führte im Laufe der Zeit ein immer tieferes Verständnis für die Eigenschaften verschiedenster Materialien zwangsläufig zu neuen Innovationen. So wurde in der Antike beispielsweise erkannt, dass Legierungen wie Bronze und Messing im Vergleich zu den reinen Metallen, wie Kupfer und Zink, gänzlich unterschiedliche mechanische Eigenschaften aufweisen. Heute sind wir dagegen in der Lage Kunststoffe mit maßgeschneiderten chemischen, physikalischen und biologischen Eigenschaften auf synthetischem Wege herzustellen.^[1] Diese Fortschritte im technologischen und wissenschaftlichen Sektor zeigen sich nicht nur in einem veränderten Stadtbild, sondern führen gleichzeitig zu einer kontinuierlich steigenden Mobilität eines jeden Menschen. Diesbezüglich können wir gegenwärtig innerhalb kürzester Zeit jeden Ort auf diesem Planeten erreichen. Zudem sind Daten und Informationen durch Errungenschaften wie Mobiltelefone, Laptops oder das Internet jederzeit und überall auf der Welt abrufbar. Dies hat zu einer neuen Dimension der Mobilität und zu einer multikulturellen Gesellschaftsform im Zeitalter der Globalisierung geführt, was sich auf das tiefgreifende Verständnis für die elektrischen Eigenschaften von Materialien zurückführen lässt.^[1] Durch die Entwicklung der Halbleitertechnologie wurde es somit möglich, die Leitungseigenschaften von Materialien gezielt modulieren und manipulieren zu können, weshalb heutzutage auch von einer „digitalen Revolution“ im 20. Jahrhundert gesprochen wird.^[2] Die Schlüsseltechnologie ist hierbei die Erfindung des Transistors, welcher es erstmals ermöglichte, große Datenmengen mithilfe eines elektrischen Signals zu steuern und über voll elektronisch integrierte Schaltkreise weiterzuverarbeiten.^[1] Ein hohes Maß an Mobilität ist für den Menschen in Zeiten der fortlaufenden Globalisierung immer wichtiger. Deshalb besteht ein ausgeprägter Hang zur Miniaturisierung, um möglichst alle Daten konstant bei sich tragen zu können. Es bedarf einer entsprechend hohen Integrationsdichte von elektronischen Speichermedien, um diesen Trend mit dem Streben nach einer bestenfalls maximalen Leistungsfähigkeit von elektronischen

Geräten in Einklang bringen zu können.^[2-4] In den letzten Jahrzehnten konnte dieser Konflikt durch die Geburt der Nanotechnologie gelöst werden, da mithilfe von Laser- und Drucktechniken, sogenannten *Top-Down*-Methoden, Materialien auf der Nanometerskala strukturiert werden konnten.^[2, 5] Sowohl der Einsatz von den genannten Strukturierungsmethoden als auch die Verwendung von Elektronen als Datenträger werden allerdings zwangsläufig an ihre physikalischen Grenzen geraten, sodass die Übertragung und Speicherung von Daten mittels Elektronen ein natürliches Limit innehat. Um diesen Konflikt zwischen der Miniaturisierung auf der einen, als auch dem Wunsch nach leistungsfähigeren Geräten auf der anderen Seite in Zukunft weiter gerecht werden zu können, sind neue Informationsträger bei der Datenverarbeitung erforderlich. Aufgrund seiner deutlich schnelleren Ausbreitungsgeschwindigkeit im Vergleich zu Elektronen, ist Licht in besonderem Maße als Informationsträger geeignet. Licht besitzt neben einer schnellen Übertragungsrate ebenfalls eine wesentlich größere Bandbreite an übertragbarem Datenvolumen im Terahertzbereich, verglichen mit einigen hundert Kilohertz für Elektronen.^[3-4] Zur Umsetzung einer Datenverarbeitung mittels Licht werden allerdings rein optisch integrierte Schaltungen benötigt. Hierzu ist die gezielte Modulierung und Manipulation der Ausbreitungsrichtung des Lichts unabdingbar. Dem zur Folge gilt es ein optisches Analogon zu elektrischen Halbleitern, also Materialien mit photonischen Bandlücken, zu entwickeln.^[3-4, 6-8]

Dieses Konzept der gezielten Lichtmanipulation ist in der Natur bereits seit Millionen von Jahren fest verankert und wird zur natürlichen Farbgebung genutzt. Hierbei wird das einfallende Licht an geordneten Strukturen, die in derselben Größenordnung wie die Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegen, reflektiert. Durch konstruktive Interferenz-Effekte der reflektierten Strahlung entstehen so schillernde Strukturfarben, die je nach Betrachtungswinkel eine andere Farbe aufweisen.^[9-11] Diese Farbphänomene sind beispielsweise in vielen Pflanzen, Vögeln, Insekten, Käfern, Schmetterlingen oder auch in Opaledelsteinen zu finden.^[9-11] Darüber hinaus hat die Natur auch eine Vielzahl an ungeordneten Strukturen auf der Nanometerskala entwickelt, an denen einfallendes Licht diffus gestreut wird. Die hieraus resultierenden Strukturfarben zeigen im Gegensatz zu den vorherigen Beispielen keine Winkelabhängigkeit auf und kommen beispielsweise bei Affen, Insekten oder Vögeln vor.^[12-17] Die Generierung von solchen Strukturfarben basiert im Gegensatz zu der Lichtabsorption von herkömmlichen organischen Farbstoffen und anorganischen Pigmenten lediglich auf der Reflexion von sichtbarem Licht. Aus diesem Grund bleibt das Verblässen von Strukturfarben durch Alterungsprozesse aus. Zudem sind Strukturfarben nicht toxisch und somit den klassischen Farbträgern deutlich überlegen, weshalb sie die schillerndsten und vielfältigsten Farben sind, die es in der Natur gibt.^[9-11] Die Natur ist allerdings nicht nur dazu in der Lage, Strukturfarben

zu erzeugen, sondern sie kann diese auch bewusst bei Änderungen in der näheren Umgebung anpassen. Chamäleons, Tintenfische oder auch bestimmte Fische wechseln beispielsweise zur Gefahrenabwehr ihre Farbe, indem ihre zugrundeliegende Struktur durch verschiedene Mechanismen verändert wird.^[10] Die Natur ist also dazu in der Lage, ihre makroskopischen Eigenschaften bei der Einwirkung von äußeren Reizen adaptiv an ihre Umgebung anzupassen.

Um nun solche photonischen Materialien mit Strukturfarben, wie sie in der Natur vorkommen, auf synthetischem Wege herzustellen, werden Strukturen in der Größenordnung von über 100 nm benötigt. Hierbei lassen sich mit der *Top-Down*- und der *Bottom-Up*-Methode zwei Strategien grundlegend voneinander unterscheiden. Bei ersterer wird von einem ungeordneten makroskopischen Träger ausgegangen und die benötigte Struktur nachträglich eingebracht. Im Falle der *Bottom-Up*-Strategie wird die Selbstanordnung von bestimmten Molekülen oder Partikeln auf der Nanometerskala ausgenutzt, weshalb sie eine einfache, effiziente und kostengünstige Methode zur Herstellung nanostrukturierter Materialien darstellt.^[18-21] Moleküle, die sich „quasi von selbst“ anordnen, sind zum Beispiel sogenannte Blockcopolymere, welche aus mindestens zwei kovalent verknüpften Homopolymeren bestehen. Diese sind dazu in der Lage durch den Prozess der Mikrophasenseparation eine Vielfalt an hoch geordneten Nanostrukturen ausbilden zu können. Des Weiteren weisen Blockcopolymere aufgrund ihrer leichten Funktionalisierbarkeit, einer großen Bandbreite an mechanischer Flexibilität, ihrer großen Eigenschaftsmodulierung und ihrer Anwendung im Leichtbau, gegenüber herkömmlichen Materialien wie Metallen, Hölzern oder Gesteinen erhebliche Vorteile auf.^[7] Aufgrund ihrer vielfältigen und faszinierenden Eigenschaften in Kombination mit dem Einbau von *Stimulus-responsiven* Polymeren, welche beim Einwirken von äußeren Reizen mit der Änderung bestimmter makroskopischer Eigenschaften reagieren, sind Blockcopolymere vielversprechende Kandidaten zur Entwicklung schaltbarer photonischer Materialien.^[22-23] Gelingt es die photonischen Eigenschaften von solchen Materialien maßzuschneidern und gezielt zu modulieren, so könnten diese zukünftig Anwendung als optische Schalter in der Optoelektronik, in der Sensorik, in Farbbildschirmen oder auch in Dekorelementen finden. Dies führt insgesamt zu einer erhöhten Nachhaltigkeit und bietet ein enormes wirtschaftliches Potential.^[20, 22, 24] Eine große synthetische Herausforderung stellen allerdings die sehr hohen Molekulargewichte von über 10^6 g/mol dar, welche zur Generierung von Strukturen von über 100 nm nötig sind. Aus diesem Grund sind bisher nahezu keine photonischen *Bulk*-Materialien mit isotropen und anisotropen Strukturfarben auf der Basis von linearen ultrahochmolekularen Blockcopolymeren bekannt. Deshalb sind diese Bestandteil intensiver Forschung in einem interdisziplinären Feld der Wissenschaft und besitzen ein enormes Entwicklungspotential zur Herstellung photonischer Materialien.^[25]



2 Herstellung Blockcopolymer-basierter Materialien

Wie bereits einleitend geschildert, sind Polymer-basierte Materialien in unserer Umgebung allgegenwärtig und aus unserem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken. Aufgrund ihrer vielfältig modulierbaren chemischen und physikalischen Eigenschaften in Kombination mit niedrigen Herstellungskosten und der Verwendung als Leichtbaumaterialien, weisen Polymere erhebliche Vorteile im Vergleich zu herkömmlichen Rohstoffen wie Metallen, Gesteinen oder Holz auf.^[7] Neben einfachen Polymer-basierten Materialien haben insbesondere Blockcopolymere, bei denen mindestens zwei verschiedene Homopolymere chemisch miteinander verknüpft sind, eine große Bedeutung im technologischen Sektor erhalten. Dies liegt darin begründet, dass die Eigenschaften von verschiedenen Makromolekülen in einem Stoff vereint werden können.^[26] In den frühen fünfziger Jahren erschienen die ersten Blockcopolymere unter dem Namen Pluronic® auf dem Markt und wurden von der *Wyandotte Chemical Corporation* in Waschmitteln vertrieben.^[26] Diese Materialien basieren auf Di- und Triblockcopolymeren von Polyethylenoxid (PEO) sowie Polypropylenoxid (PPO) und finden inzwischen unter dem Überbegriff *Poloxamere* in Kosmetika, in der Pharmazie und als Template bei der Herstellung mesoporöser Materialien Anwendung.^[26-27] Neben diesen Polymeren sind insbesondere die Styrol-basierten Triblockcopolymere SBS (Poly(styrol-*b*-butadien-*b*-styrol)), SIS (Poly(styrol-*b*-isopren-*b*-styrol)) und SEBS (Poly(styrol-*b*-ethylen-*co*-butylen-*b*-styrol)) von großtechnischer Bedeutung.^[28-29] Diese Materialien, welche als thermoplastische Elastomere (TPE) bezeichnet werden, vereinen die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren, welche als Matrixkomponente fungieren, mit den mechanischen Eigenschaften von Thermoplasten, die als physikalische Vernetzungspunkte dienen.^[2, 30] Solche TPEs werden seit Mitte der sechziger Jahre großtechnisch produziert und beispielsweise von *Royal Dutch Shell plc.* und der *BASF SE* unter den Handelsnamen Kraton® und Styrolux® vertrieben.^[26, 28-29] Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften finden sie inzwischen Anwendung in den verschiedensten Sektoren. Hierzu zählen unter anderem Klebstoffe, Beschichtungen, Verpackungen, Schuhe oder der Straßenbau.^[26] Industriell werden derartige Blockcopolymere im großen Maßstab allesamt über die Methode der anionischen Polymerisation hergestellt. Aufgrund der Wichtigkeit für die vorliegende Arbeit werden die hierfür notwendigen Grundlagen in den nächsten Kapiteln näher beleuchtet.

2.1 Anionische Polymerisation

Die Anfänge der anionischen Polymerisation lassen sich bis an den Anfang des 20. Jahrhunderts zurückführen, als erstmals von der Entstehung eines viskosen Materials bei der Einwirkung von

Alkalimetallen auf Diene berichtet wurde.^[31] So untersuchten SCHLENK, THAL und SCOTT in den zwanziger Jahren das Zusammenspiel von Alkalimetallen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.^[32] Sie konnten hierbei zeigen, dass sich bei der Zugabe von metallischem Natrium zu diesen Kohlenwasserstoffen in polaren Lösungsmitteln farbige Komplexe ausbildeten, welche später als negativ geladene aromatische Radikalanionen identifiziert werden konnten. Im Jahre 1929 postulierte ZIEGLER erstmals einen Mechanismus für die anionische Polymerisation, nach dem zwei Natriumatome an die Doppelbindungen des Diens addiert werden. Die daraus resultierenden Einfachbindungen weisen nach dieser Theorie einen kovalenten Charakter auf.^[32] Für das Fortschreiten der Polymerisation postulierte ZIEGLER die Insertion von Monomeren in die Kohlenstoff-Natrium-Bindung und erklärte somit das Entstehen von viskosen Materialien.^[32] Trotz dieser frühen Erkenntnisse beschrieben SZWARC, LEVY und MILKOVICH erstmals eine anionische Polymerisation auf Basis von Styrol und Natriumnaphthalid in Tetrahydrofuran im Jahr 1956.^[33-35] Auf Grundlage der Arbeiten von WEISSMAN und LIPKIN schlussfolgerten sie, dass Radikalanionen durch eine Elektronenübertragung in der Lage seien, eine Polymerisation von Olefinen zu initiieren. Anhand der Polymerisation von Styrol mit Natriumnaphthalid als Initiator konnten sie zeigen, dass zwei Styrolradikalanionen zu einer Spezies mit zwei negativen Kettenenden rekombinieren können, sodass die Propagation „in beide Richtungen“ entlang der Ketten erfolgt. Den entscheidenden Beweis für ihre Theorie lieferte die Tatsache, dass die Reaktionslösung auch nach vollständigem Umsatz des Styrols weiterhin eine deutliche Rotfärbung aufwies und die Kettenenden somit noch aktiv als Anionen vorlagen.^[33] In diesem Kontext wurde erstmals der Begriff der „lebenden Polymerisation“ von SZWARC geprägt, welcher das Potential der anionischen Polymerisation zur Synthese von Blockcopolymeren als Erster erkannte und als solche definierte.^[33-35]

Im Allgemeinen ist der „lebende“ Charakter der anionischen Polymerisation darin begründet, dass es keinerlei Übertragungs- oder Terminierungsreaktionen gibt, wie es beispielsweise im Falle der radikalischen Polymerisation der Fall ist. Gleichwohl können auch bei der anionischen Polymerisation in besonderen Fällen Nebenreaktionen auftreten, auf welche in Kapitel 2.1.6 näher eingegangen wird. Dennoch hat sich heutzutage der Terminus der lebenden anionischen Polymerisation etabliert. Aufgrund dieser „lebenden“ Charakteristika wird bei der anionischen Polymerisation ein linearer Anstieg des Molekulargewichtes mit dem Umsatz beobachtet, was im Falle der radikalischen Polymerisation oder Stufenwachstumsreaktionen nicht der Fall ist.^[36] Die anionische Polymerisation gehört, genau wie die radikalische und kontrolliert radikalischen Polymerisationen, zu den Kettenwachstumsreaktionen und lässt sich in die drei Teilschritte Kettenstart, Kettenwachstum und Terminierung gliedern.^[37] Die Initiierung erfolgt

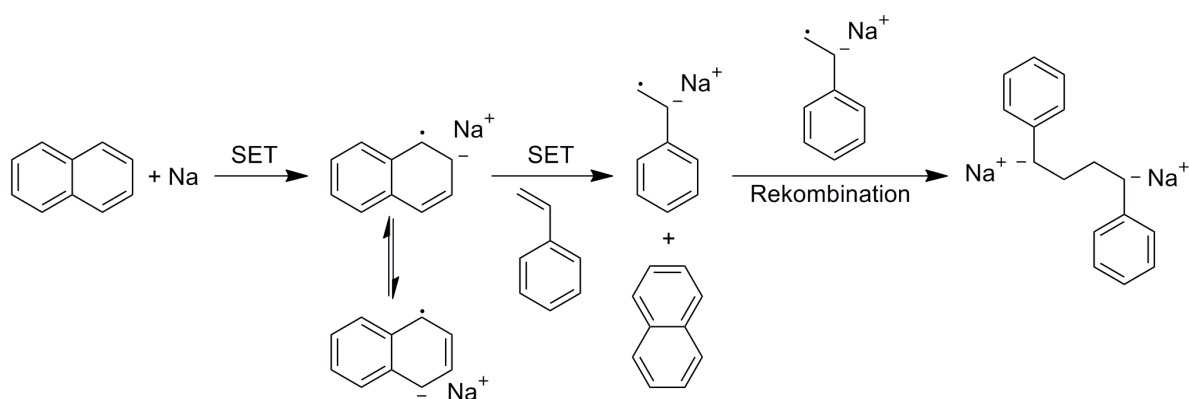
klassischerweise durch die schnelle Zugabe eines Initiators, welcher durch eine nukleophile Addition mit dem Monomer reagiert.^[37] Im weiteren Verlauf der Polymerisation lagert dieses gebildete anionisch geladene Molekül weitere Monomereinheiten an, wodurch eine „lebende“ Kette mit anionischen Kettenenden, sogenannte Makroanionen, als Reaktionsträger vorliegen. Da die Makroanionen auch nach vollständigem Monomerumsatz aufgrund fehlender Terminierungsreaktionen weiterhin als aktive Spezies vorliegen, ermöglicht die anionische Polymerisation durch Zugabe von weiteren Monomeren den gezielten Aufbau von Blockcopolymeren.^[36] Neben den Diblockcopolymeren lassen sich eine Vielzahl von weiteren Polymerarchitekturen, wie beispielsweise Stern- und Pfropfblockcopolymere oder auch polymere Bürsten synthetisieren. Eine weitere Besonderheit der anionischen Polymerisation ist die Möglichkeit, das Kettenende mit einer bestimmten Gruppe gezielt zu funktionalisieren.^[26, 37] Auf diese Weise können zum Beispiel Silan-, Alkohol- oder auch Thiolendgruppen erhalten werden. Weisen ein oder beide Kettenenden eine funktionelle Gruppe auf, so spricht man von (semi)telechelischen Polymeren, welche zum Aufbau von Copolymeren, Netzwerken, zyklischen und verzweigten Architekturen genutzt werden. Die Terminierung der „lebenden“ Polymerkette erfolgt in der Regel durch die Zugabe von Protonendonatoren, wie beispielsweise Methanol, nach vollständigem Monomerumsatz. In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Charakteristika der anionischen Polymerisation und die Polymerisationen von ausgewählten Monomeren näher erläutert.

2.1.1 Initiatoren

Zur Initiierung einer anionischen Polymerisation werden im Allgemeinen starke Nukleophile benötigt, um eine nukleophile Addition des Initiators an das entsprechende Monomer zu gewährleisten. Am besten eignen sich hierfür metallorganische Verbindungen, wie beispielsweise Alkaliorganyle, Alkalialkoholate, Alkalamide, Alkalienolate, Alkalicarbonate oder *Grignard*-Verbindungen.^[37-38] Als Gegenionen kommen klassischerweise Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder auch Kalium zum Einsatz, wobei zumeist Lithiumorganyle als Initiatoren in der anionischen Polymerisation Verwendung finden.^[32, 38-39] Entscheidend für die Reaktivität dieser Initiatoren ist hierbei der Radius, die Elektronegativität sowie das Ionisierungspotential des entsprechenden Gegenions. Basierend darauf, dass Lithium im Vergleich zu anderen Alkalimetallen den kleinsten Radius, die höchste Elektronegativität und das größte Ionisierungspotential besitzt, weist es sowohl Charakteristika einer ionischen als auch einer kovalenten Bindung auf. Zudem besitzt Lithium ein energetisch sehr niedrig gelegenes freies *p*-Orbital, welches zusätzlich eine Bindungsausbildung begünstigt.^[39] Aufgrund der zuvor

beschriebenen Eigenschaften der Alkalimetalle, insbesondere des Lithiums, besitzt das Kohlenstoffatom bei Alkaliorganyl-Verbindungen die Charakteristika eines Carbanions und ist somit als starkes Nukleophil in der Lage, eine Polymerisation zu initiieren. Ein weiterer Vorteil dieser Initiator-Klasse ist zum einen die kommerzielle Verfügbarkeit und zum anderen die gute Löslichkeit in gängigen unpolaren Lösungsmitteln, wie Cyclohexan oder Hexan. Dies resultiert daraus, dass Lithiumorganyle dazu neigen sich in Anwesenheit von polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran in Folge von Eliminierungsreaktionen zu zersetzen.^[32, 39] Allerdings muss bei der Verwendung von Alkaliorganylen beachtet werden, dass diese insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln dazu neigen, Aggregate auszubilden, die wiederum von der Polarität des Lösungsmittels, der Temperatur, der Natur der Organyl-Verbindungen, sowie dessen Konzentration beeinflusst werden.^[32, 39] So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) in unpolaren Lösungsmitteln Hexamere und in polaren Lösungsmitteln Dimere ausbildet, wohingegen *sec*-Butyllithium (*s*-BuLi) in unpolaren Lösungsmitteln als Tetramer vorliegt und in polaren sogar als reines Unimer. Bedingt durch einen starken Einfluss der Aggregation auf die Reaktivität des Initiators gilt es, sowohl Monomer, Lösungsmittel, als auch das Initiatorsystem für eine kontrollierte Reaktion sinnvoll aufeinander abzustimmen. Entscheidend ist hierbei, die Nukleophilie des Initiators auf die Elektrophilie des Monomers anzupassen, da ansonsten keine Polymerisation stattfindet.^[32, 39]

Neben den verschiedenen Verbindungsklassen lassen sich die Initiatoren zudem hinsichtlich ihrer Funktionalität einteilen. Neben den bisher beschriebenen monofunktionalen Initiatoren, welche die Polymerisation in lediglich eine Richtung starten, gibt es auch bi-, tri- oder höherfunktionale Initiatoren (**Schema 2-1**).

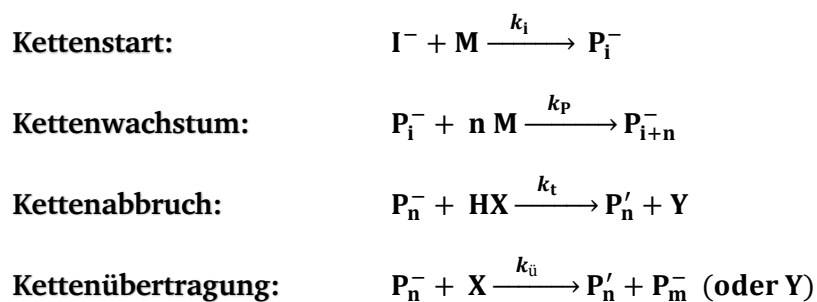


Schema 2-1: Reaktionsmechanismus des bifunktionellen Initiators Natriumnaphthalid am Beispiel von Styrol. Hierbei wird durch einen *Single-Electron-Transfer* (SET) des Natriums auf das niedrigste antibindende π^* -Orbital des Naphthalins zunächst ein Radikalanion gebildet. Durch einen weiteren SET vom Radikalanion des Naphthalids auf das Monomer entsteht ein Styrol-Radikalanion, wobei durch Rekombination zweier Styrol-Radikalanionen ein Dianion gebildet wird, welches eine Polymerisation in zwei Richtungen entlang der Kette starten kann.^[32, 39]

Während bifunktionelle Initiatoren eine Kette in zwei Richtungen startet und somit den Aufbau von ABA Strukturen zulässt, werden höher funktionale Initiatoren zum Aufbau von Sternarchitekturen verwendet. Die wichtigsten Vertreter in der Klasse der bifunktionellen Initiatoren sind das Natrium- und Lithium-Naphthalid, welche durch einen *Single-Electron-Transfer* (SET) vom Alkalimetall auf ein π^* -Orbital des Naphthalins ein Radikalanion ausbilden, wie in Schema 2-1 gezeigt.^[32, 39] Durch einen erneuten SET auf das Monomer entsteht ein Radikalanion, das wiederum durch Rekombination ein Dianion bildet und somit eine bidirektionale Polymerisation gestartet werden kann.

2.1.2 Kinetik der anionischen Polymerisation

Für eine genaue Beschreibung der Kinetik der anionischen Polymerisation müssen die vier Teilschritte Initiierung, Kettenwachstum, Terminierung und Übertragungsreaktionen in Betracht gezogen werden. Für alle vier Teilschritte lässt sich die entsprechende Kinetik, wie nachfolgend in Schema 2-2 gezeigt, darstellen.^[2, 37]



Schema 2-2: Schematische Darstellung der einzelnen Teilschritte zur kinetischen Beschreibung der anionischen Polymerisation mittels der Geschwindigkeitskonstanten des Kettenstarts k_i , des Kettenwachstums k_p , des Kettenabbruchs k_t und möglicher Übertragungsreaktionen $k_{\bar{u}}$. Hierbei bezeichnet I⁻ den aktiven Initiator, M das Monomer, P und P' die aktive bzw. terminierte Polymerkette, HX das Abbruchreagenz, Y das Abbruchprodukt und X einen Kettenüberträger.^[37]

Aufgrund ihres „lebenden“ Charakters treten bei einer anionischen Polymerisation keine Terminierungs- oder Übertragungsreaktionen auf. Die Initiierung erfolgt deutlich schneller als das Kettenwachstum, sodass im Idealfall alle Ketten gleichzeitig gestartet werden. Unter diesen Voraussetzungen entspricht die Polymerisationsgeschwindigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Kettenpropagation, welche wiederum 1. Ordnung bezogen auf die Konzentration an Monomer und Makroanionen ist. Wird die Annahme zugrunde gelegt, dass die Konzentration an Makroanionen genau der Konzentration des eingesetzten Initiators $[I]_0$ entspricht, lässt sich die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation mittels Integration wie folgt beschreiben:^[37]

$$v_{br.} = \ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = k_p \cdot t \cdot [I]_0 \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Auf Grundlage dieser kinetischen Beschreibung wird bei der Auftragung von $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit t im Falle einer „lebend“ verlaufenden Polymerisation ein linearer Zusammenhang zwischen dem Umsatz beziehungsweise dem Polymerisationsgrad und der Zeit erhalten.^[2, 37, 40] Anhand der Geradensteigung $k_p[I]_0$ lässt sich somit bei bekannter Initiatorkonzentration die Geschwindigkeitskonstante k_p ermitteln. Des Weiteren geht aus **Gleichung 2-1** hervor, dass mit steigender Initiatorkonzentration ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt, der Polymerisationsgrad allerdings deutlich geringer wird. Diese Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der eingesetzten Initiatorkonzentration lässt sich auch wie in **Gleichung 2-2** gezeigt qualitativ beschreiben. Hierbei spiegelt k die Anzahl der aktiven Enden pro Kette wider.^[2, 37]

$$P_n = k \cdot \left(\frac{[M]_0}{[I]_0} \right) \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Dieser lineare Zusammenhang ist insbesondere für unpolare Monomere sehr gut erfüllt, wohingegen gerade bei polaren Monomeren deutliche Abweichungen von diesem idealen Verhalten auftreten können. In **Abbildung 2-1** sind nachfolgend kinetische Messungen für die anionischen Polymerisationen von Styrol und Isopren, für die der beschriebene Zusammenhang erfüllt ist, exemplarisch dargestellt.^[40]

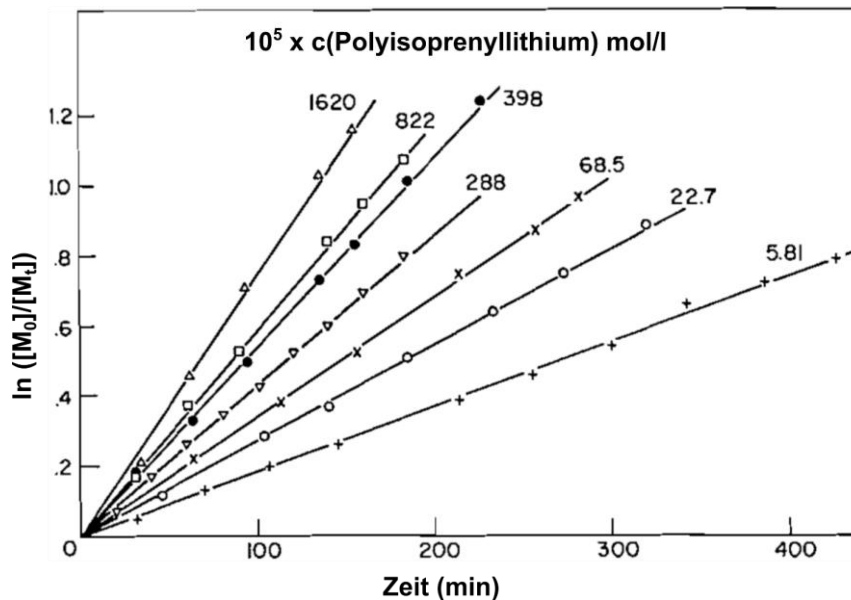


Abbildung 2-1: Umsatz-Zeit Diagramm der anionischen Polymerisation von Isopren in Cyclohexan für verschiedene Polyisoprenyllithium-Konzentrationen bei 30 °C. Die durchgezogenen Linien stellen die kinetischen Auftragungen erster Ordnung dar. Diese Abbildung wurde von BYWTER und WORSFOLD^[40] mit Genehmigung von *Canadian Science Publishing* (Copyright © 1951) übernommen und bearbeitet.

2.1.3 Molekulargewichtsverteilung

Aufgrund ihrer Charakteristika als „lebende“ Kettenwachstumsreaktion werden bei einer anionischen Polymerisation durch eine schnelle Initiierung im Idealfall alle Ketten gleichzeitig gestartet, woraus eine einheitliche Kettenpropagation resultiert. Dies bietet, wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, die Möglichkeit, das Molekulargewicht und den Polymerisationsgrad exakt einstellen zu können.^[37] Des Weiteren folgt aus einer schnellen Initiierung und Abwesenheit von Terminierungsreaktionen eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung. Diese konnte FLORY erstmals am Beispiel der anionischen Polymerisation von Ethylenoxid zeigen.^[41-42] Diese „engen“ Molekulargewichtsverteilungen lassen sich im Allgemeinen durch eine *Poisson*-Verteilung beschreiben, wohingegen beispielsweise bei der radikalischen Polymerisation breite Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden, die wiederum über eine *Schulz-Flory*-Verteilung beschrieben werden können (**Abbildung 2-2**). Ein Maß für die Einheitlichkeit der verschiedenen Polymerketten stellt hierbei der Dispersitätsindex \bar{D} dar. Dieser ist als Quotient aus gewichts- und zahlenmittlerem Molekulargewicht definiert (**Gleichung 2-3**) und nimmt im Idealfall von Makromolekülen mit gleichem Polymerisationsgrad einen Wert von 1 an. Für eine anionische Polymerisation nimmt der Dispersitätsindex typischerweise Werte von kleiner 1,1 an.

$$\bar{D} = \frac{P_w}{P_n} = \frac{M_w}{M_n}$$

Gleichung 2-3

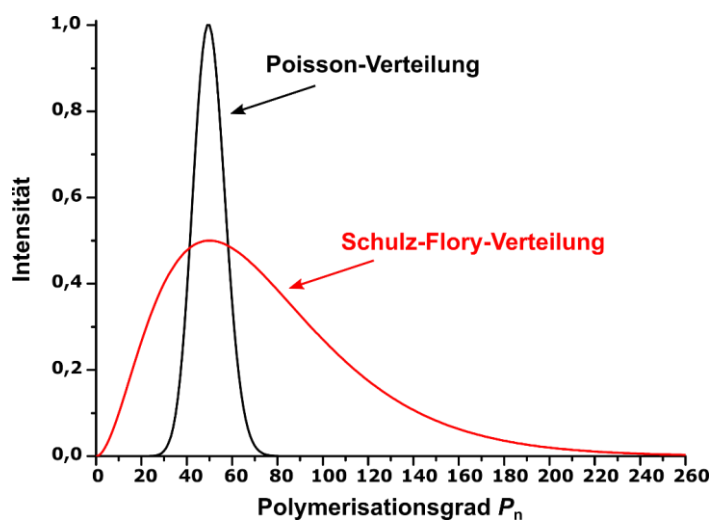
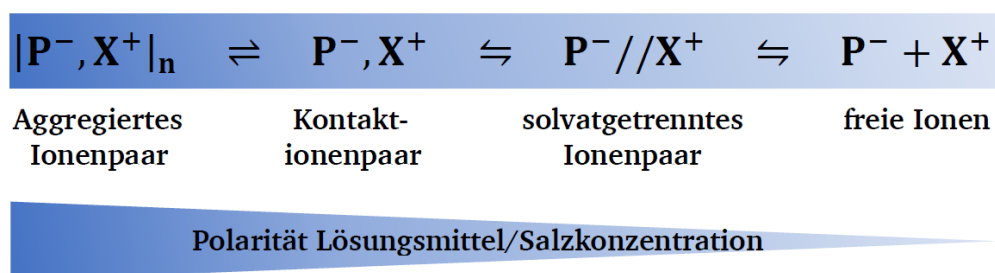


Abbildung 2-2: Molekulargewichtsverteilungen nach POISSON (schwarz) und SCHULZ-FLORY (rot) für einen mittleren Polymerisationsgrad von 50.^[42]

2.1.4 Einfluss des Lösungsmittels auf die Kinetik

Die ersten Studien zu der anionischen Polymerisation von Styrol und Isopren von SZWARC, WORSFOLD und BYWATER gegen Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre lieferten

erste Ergebnisse zu der Kinetik der Reaktionen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.^[40, 43-45] So zeigte sich, dass die Polymerisation von unpolaren Monomeren wie Styrol und Isopren in polaren Lösungsmitteln wie THF relativ schnell verläuft. Demgegenüber findet die Propagation in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Hexan vergleichsweise langsam statt. Diese Befunde lassen sich auf die Bindungsverhältnisse zwischen Carbanion und Gegenion zurückführen, wodurch die Struktur des vorliegenden Kettenendes einen sehr starken Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt. Hierbei können die Makroanionen in Form von Aggregaten bis hin zu freien Ionen vorliegen. Es besteht ein komplexes Gleichgewicht zwischen den einzelnen Spezies, welches erstmals von FUOSS und WINSTEIN ausführlich beschrieben wurde (**Schema 2-3**).^[46-47]



Schema 2-3: FUOSS-WINSTEIN Gleichgewichte zur Darstellung der verschiedenen Ionenpaare in einem polaren Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Salzkonzentration und der Polarität des Lösungsmittels.^[46-47]

In Abhängigkeit von der Ionenkonzentration liegen demnach Aggregate, Kontaktionen, solvatgetrennte Ionenpaare oder freie Ionen vor, die sich in ihrer Reaktivität allesamt stark voneinander unterscheiden. Somit ist die Geschwindigkeitskonstante k_p der Polymerisationsgeschwindigkeit immer nur ein Mittelwert über alle Geschwindigkeitskonstanten der vorliegenden Ionenpaare.^[32, 37] Im Falle der Aggregation der aktiven Kettenenden ist das Carbanion sehr gut stabilisiert, weshalb die Polymerisation sehr langsam verläuft.^[37] Mit sinkender Konzentration wird das Gleichgewicht zu den Kontakt- und solvatgetrennten Ionenpaaren hin verschoben, wobei das Kontaktionenpaar die dominierende Spezies darstellt. Sind das Carbanion und das Gegenion hingegen von einer Solvathülle umgeben, ist das aktive Zentrum für die Monomere besser zugänglich und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt im Vergleich zu den Aggregaten oder Kontaktionenpaaren stark an.^[32] Die Struktur der Makroanionen und folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Polymerisation sind demnach stark von der Ionenkonzentration sowie der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Unpolare Lösungsmittel begünstigen hierbei die Aggregation der Makroanionen und führen infolgedessen zu einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit. Demgegenüber sind polare Lösungsmittel dazu in der Lage, die Ionen zu solvatisieren, was zu einem drastischen Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit führt. Darüber hinaus

begünstigen tiefe Temperaturen die Ausbildung von solvatgetrennten Ionen, da die dielektrische Konstante eines Lösungsmittels mit sinkender Temperatur ansteigt.^[37] Neben der beschriebenen Abhängigkeit des Ionengleichgewichts von der Polarität des Lösungsmittels und der Temperatur hat die Größe des Gegenions gleichermaßen einen entscheidenden Einfluss auf die Kinetik der anionischen Polymerisation. So sind Metallionen mit einem vergleichsweise kleinen Ionenradius von einer deutlich größeren Solvathülle umgeben als Metallionen mit einem großen Ionenradius. Deshalb neigen Metallionen mit kleinen Ionenradien wie beispielsweise Lithium eher zur Ausbildung von solvatgetrennten Ionenpaaren.^[32, 45, 48] Allerdings trifft dies nur auf Lösungsmittel mit einer hohen dielektrischen Konstante, wie beispielsweise THF, zu. Ist die dielektrische Konstante des Lösungsmittels, wie bei Dioxan, hingegen relativ klein, so tritt genau der gegenteilige Fall ein, wie von SZWARC gezeigt werden konnte.^[45, 48]

2.1.5 Polymerisierbare Monomere

Heutzutage ist eine große Bandbreite an verschiedensten Monomeren über die anionische Polymerisation zugänglich, wobei die Monomere grob in zwei Klassen differenziert werden können. Üblicherweise lassen sich insbesondere Vinylmonomere mit einem elektronenziehenden Substituenten anionisch polymerisieren, da die Monomere durch diesen Substituenten einen stark elektrophilen Charakter erhalten und leicht von Nukleophilen angegriffen werden können.^[37, 39] Hierzu zählen insbesondere Styrol und dessen Derivate, Diene, Vinylpyridine, Vinylketone, Methacrylate und Vinylphosphonate.^[30, 37, 39, 49] Neben diesen klassischen Vinylmonomeren auf der einen Seite sind vor allem viele zyklische Verbindungen auf der anderen Seite als zweite große Klasse an Monomeren mittels einer anionischen Polymerisation umsetzbar. Einige Beispiele für zyklische Verbindungen dieser Art sind Epoxide, Lactone, Lactame und cyclische Sulfide.^[2, 36] Darüber hinaus sind unter bestimmten Voraussetzungen ebenfalls etwaige Aldehyde, Ketone und Isocyanate einer anionischen Polymerisation zugänglich.^[30, 37, 39] Indes sind die Monomere nicht nur auf organische Materialien begrenzt, sondern können wie Siloxane und Dimethylsilacyclobutan aus hybriden Materialien oder darüber hinaus aus metallorganischen Molekülen aufgebaut sein. Zwei prominente Vertreter solcher metallhaltiger Monomere sind auf Basis von Eisen zum einen Vinylferrocen (VFc), bei dem das Metall lateral in der Seitengruppe gebunden ist, und zum anderen 1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS), bei welchem die Ferroceneinheit im Polymer Bestandteil des Rückgrates ist.^[50] Folglich gibt es somit insgesamt eine sehr breite Spanne an

Monomeren für die anionische Polymerisation, wobei einige Vertreter nachfolgend in **Abbildung 2-3** dargestellt sind.

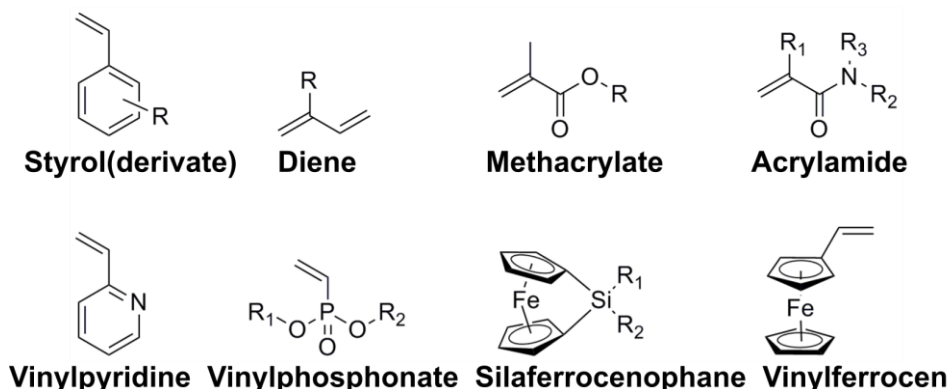


Abbildung 2-3: Beispiele für anionisch polymerisierbare Monomere.

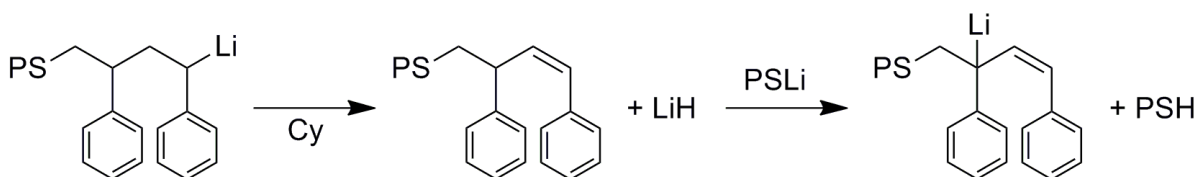
Die entscheidende Grundvoraussetzung für die Zugänglichkeit einer anionischen Polymerisation ist die Abwesenheit von aciden Protonen in den entsprechenden Monomeren, da diese direkt mit dem Initiator abreagieren würden. Um diese Problematik zu umgehen, müssen solche Monomere mit entsprechenden Schutzgruppen versehen werden, die nach erfolgreicher Polymerisation wieder abgespalten werden können. Beispiele hierfür sind Silylschutzgruppen zur Polymerisation von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) oder Esterschutzgruppen, welche beispielsweise bei der Polymerisation von *tert*-Butylmethacrylat eingesetzt werden.^[51-55] Durch eine anschließende Hydrolyse der Esterschutzgruppe wird Methacrylsäure (MAA) erhalten.

2.1.6 Übertragungsreaktionen

In den vorangegangenen Ausführungen wurde stets ein ideales Verhalten der anionischen Polymerisation vorausgesetzt, bei der keinerlei Terminierungs- und Übertragungsreaktionen stattfinden. Doch trotz ihres „lebenden“ Charakters kann es gerade bei längeren Reaktionszeiten oder hohen Molekulargewichten zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen, welche in diesem Abschnitt exemplarisch vorgestellt werden.

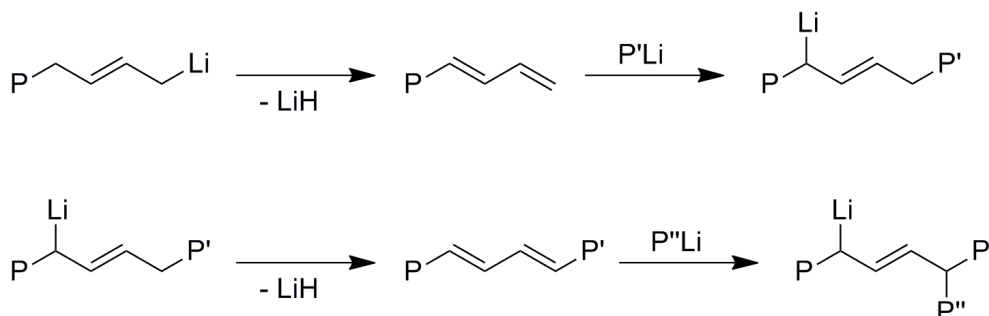
Gerade Polystyryl- und Polydienyl-Anionen sind in unpolaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur über einen langen Zeitraum sehr stabil, neigen jedoch bei erhöhten Temperaturen zu einer langsamen Zersetzung. So beträgt beispielsweise die Halbwertszeit von Polystyryllithium in Cyclohexan bei 65 °C lediglich noch ca. 6 Stunden, während sie bei Raumtemperatur über Wochen hinweg stabil bleiben.^[38, 56] Der Grund hierfür ist ein Hydridtransfer vom Polystyryl-Anion hin zum Lithiumion, wodurch die Polymerkette mit einer

Vinylgruppe terminiert wird. Da hierbei ein relativ acids Proton in γ -Stellung gebildet wird, kommt es in einem zweiten Schritt, unter Ausbildung eines stabilen aber unreaktiven Anions zu einem Protonentransfer auf eine noch „lebende“ Polymerkette (**Schema 2-4**).^[38, 56]



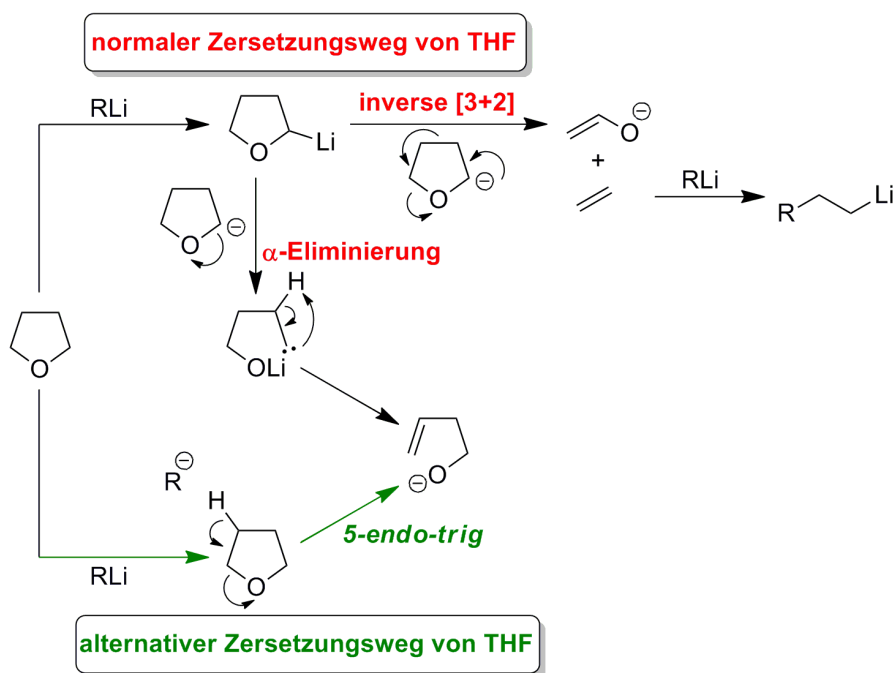
Schema 2-4: Thermische Zersetzungsreaktion von Polystyryllithium in Cyclohexan. Durch die Abspaltung eines Hydridions wird die Polystyrolkette terminal mit einer Vinylgruppe unter der Ausbildung eines aciden Protons in γ -Stellung, terminiert. Durch den anschließenden Transfer dieses Protons auf eine weitere Polymerkette wird ein stabiles und relativ unreaktives Anion gebildet. (PS: Polystyrol).^[38, 56]

Analog zu der Zersetzung von Polystyryllithium kommt es auch bei Polydienyl-Anionen bei erhöhter Temperatur zu einer Hydrid-Abspaltung.^[56] Im Gegensatz zum Polystyrol sind allerdings noch ungesättigte Vinylgruppen im Polydienylrückgrat vorhanden, sodass es zu weiteren Folgereaktionen kommen kann, wie der allylischen Metallierung und dem Angriff auf die Vinylgruppen. Hierbei reagiert das durch die Hydridabspaltung gebildete Makrodien mit einer weiteren Polydienylkette unter Ausbildung eines Dimers. Wiederholt sich dieser Vorgang, so wird aus dem Dimer ein Trimer gebildet, was nachfolgend in **Schema 2-5** gezeigt ist.^[56]



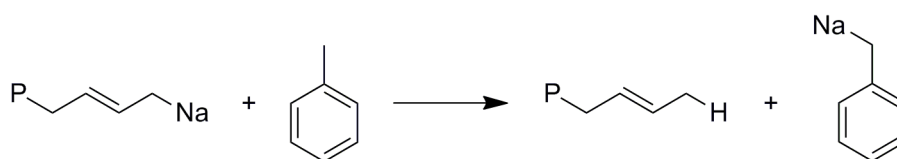
Schema 2-5: Thermische Zersetzung von Polydienen unter Abspaltung von Lithiumhydrid. Das hierbei gebildete Makroanion kann durch die Reaktion mit einer weiteren Polydienkette dimerisieren und durch Wiederholung dieser Reaktionssequenz Trimere ausbilden. (P: Polymerkette).^[56]

Darüber hinaus können Polystyryl- und Polydienyl-Anionen Nebenreaktionen mit Lösungsmitteln, insbesondere mit polaren Lösungsmitteln wie THF, eingehen, was wiederum zur Terminierung der „lebenden“ Kette führt. Ein Beispiel hierfür ist der nukleophile Angriff eines Carbanions auf THF, wobei unter Ringöffnung ein Alkoholat gebildet wird, das hingegen nicht mehr in der Lage ist, weitere Monomereinheiten anzulagern.^[38] Weitere mögliche Zersetzungen von THF in der Gegenwart von Makroanionen sind exemplarisch in **Schema 2-6** gezeigt.^[38, 56-57]



Schema 2-6: Zersetzungsreaktionen von THF in der Gegenwart von Lithiumorganylen.^[57]

Neben den bisher beschriebenen Terminierungsreaktionen können bei der anionischen Polymerisation auch Kettenübertragungsreaktionen auftreten. Hierbei wird gleichzeitig eine Kette terminiert und eine Neue gestartet.^[38, 56] Ein Beispiel für eine solche Reaktion ist das Lösungsmittel Toluol, welches aufgrund seiner verhältnismäßig aciden Protonen in der Lage ist, ein Proton auf ein Makroanion zu übertragen. Dadurch wird zum einen die lebende Kette terminiert, aber das dabei entstehende Benzylianion ist reaktiv genug, um eine neue Polymerisation zu initiieren (**Schema 2-7**).^[56]



Schema 2-7: Kettenübertragungsreaktion in der anionischen Polymerisation am Beispiel von Toluol als Kettenüberträger. Durch die Übertragung eines Protons von Toluol auf das Makroanion wird ein Benzylianion gebildet, welches in der Lage ist, eine Polymerisation zu initiieren. (P: Polymerkette).^[56]

Diese Nebenreaktion macht sich insbesondere bei Molekulargewichten von über 100.000 g/mol durch ein deutliches *Tailing* in der Molekulargewichtsverteilung bemerkbar. Insgesamt führen alle Nebenreaktionen dazu, dass ein kontrollierter Ablauf der anionischen Polymerisation nicht mehr gewährleistet ist, was sich in einer breiten Molekulargewichtsverteilung bemerkbar macht und insbesondere bei der Synthese von hochmolekularen Polymeren zu einem limitierenden Faktor werden kann.^[56] Nachdem in den vorangegangenen Ausführungen die Grundlagen der

anionischen Polymerisation aufgezeigt wurden, soll in den nächsten beiden Kapiteln näher auf die Synthese ausgewählter Homopolymere eingegangen werden.

2.1.7 Anionische Polymerisation von Styrol und Isopren

Die unpolaren Monomere Styrol, Butadien und Isopren sind die einfachsten Monomere, welche für eine anionische Polymerisation zugänglich sind, weshalb diese Synthesen auch am besten untersucht sind. Insbesondere Polystyrol und Polybutadien finden heutzutage auch großtechnische Relevanz. Üblicherweise werden Styrol, Butadien und Isopren mit Alkylolithium-Initiatoren in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan (Cy) oder Hexan zu ihren entsprechenden Homopolymeren umgesetzt. Erste Untersuchungen von BYWATER and WORFOLD zeigten, dass bei der Polymerisation von Styrol in Benzol die Reaktionsordnung 0,5 beträgt.^[43] Hieraus zogen sie den Schluss, dass die Polystyryl-Anionen zum Teil als Dimere vorliegen, welche sich wiederum im Gleichgewicht mit der unimeren Spezies befinden. In weiteren Untersuchungen konnten sie zudem zeigen, dass durch den Zusatz von THF als polares Lösungsmittel die aggregierten Dimere aufgebrochen werden, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeit stark erhöht wird und die Reaktionsordnung in Bezug auf die Makroanionen nicht mehr bei 0,5, sondern bei 1 liegt.^[44] Zusätzlich zu den kinetischen Studien von BYWATER und WORFOLD untersuchte HSIEH den Einfluss des Initiators auf den Verlauf der anionischen Polymerisation von Styrol. Hierzu konnte er anhand der Polymerisation von Styrol in Cyclohexan zeigen, dass *s*-BuLi ein deutlich effizienterer Initiator als *n*-BuLi und *t*-BuLi ist. Bei einer Initiierung mit *s*-BuLi reagiert dieses sofort vollständig mit dem Monomer ab, wohingegen bei der Verwendung von *n*-BuLi oder *t*-BuLi als Initiator selbst nach 100 % Monomerumsatz noch ca. 30 bzw. 40 % nicht umgesetzter Initiator vorliegen (Abbildung 2-4).^[32, 38]

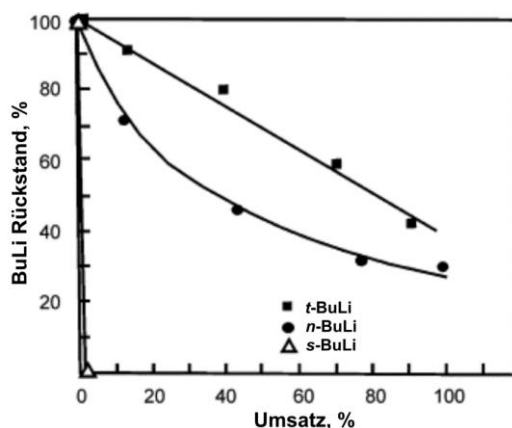


Abbildung 2-4: Initiatoreffizienz der Alkylolithium-Verbindungen *t*-BuLi, *s*-BuLi und *n*-BuLi am Beispiel der anionischen Polymerisation von Styrol in Cyclohexan bei 50 °C. Diese Abbildung wurde von BASKARAN *et al.*^[32] mit Genehmigung von Elsevier (Copyright © 2007) übernommen und bearbeitet.

Neben ihren Studien zu der Homopolymerisation von Styrol analysierten BYWATER und WOLFOLD auch den kinetischen Reaktionsverlauf von Isopren und Butadien.^[40] Hierbei konnten sie zeigen, dass das Aggregationsverhalten der Polydienyl-Anionen in unpolaren Lösungsmitteln deutlich komplexer ist als im Falle von Polystyryl-Anionen. Mittels UV- und Lichtstreuemessungen konnten sie sowohl die Existenz von Dimeren und Tetrameren, als auch eine unimere Spezies nachweisen. Lediglich letztere trägt zur Polymerisation der sich im Gleichgewicht befindlichen Aggregate bei.^[40] Ähnlich wie im Falle von Styrol können bei der Polymerisation der Diene durch Zugabe von THF ebenfalls die Aggregate zum Teil aufgebrochen und somit die Reaktionsgeschwindigkeit gesteigert werden.^[40]

Des Weiteren beeinflusst die Polarität des Lösungsmittels neben der Kinetik der anionischen Polymerisation die Mikrostruktur der Polydiene (**Abbildung 2-5**) entscheidend.^[40, 58]

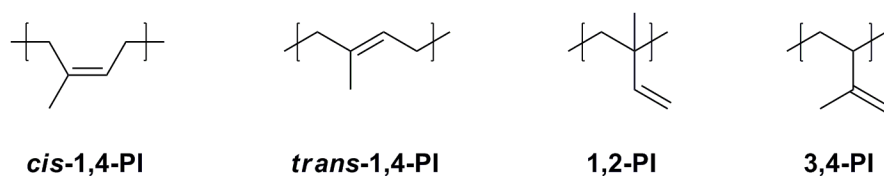


Abbildung 2-5: Mögliche Mikrostrukturen, die bei der anionischen Polymerisation von Isopren gebildet werden können. Von links nach rechts sind die *cis*-1,4-, *trans*-1,4-, 1,2- und 3,4-Verknüpfung von Polyisopren gezeigt.

Findet die Synthese von Polyisopren in einem unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan statt, so werden mit 96 % fast ausschließlich 1,4-Verknüpfungen gebildet, während lediglich 4 % der Polyisopreneinheiten in der 3,4-Struktur miteinander verknüpft sind.^[37, 40] Wird die gleiche Reaktion hingegen in THF bei Raumtemperatur durchgeführt, so ergeben sich zu 50 % 3,4-, 30 % 1,2- und zu 20 % 1,4-Verknüpfungen im Polyisopren.^[37, 40] Diese Ergebnisse lassen sich auf die Stabilität der verschiedenen intermediären Carbanionen der zugrundeliegenden Verknüpfungen zurückführen. So verläuft die Polymerisation bei 1,4-verknüpftem Polyisopren über ein primäres Carbanion, welches deutlich stabiler ist als ein sekundäres oder tertiäres Carbanion, wie es bei der 3,4- und 1,2-Verknüpfung der Fall ist. Da lediglich polare Lösungsmittel in der Lage sind, die sekundären und tertiären Carbanionen zu stabilisieren, überwiegen die 1,2- und 3,4-Verknüpfung in polaren und die 1,4-Verknüpfung in unpolaren Lösungsmitteln. Zusätzlich befinden sich die verschiedenen Stereoisomere während der anionischen Polymerisation im Gleichgewicht mit einem π -Komplex (**Abbildung 2-6**).^[59]

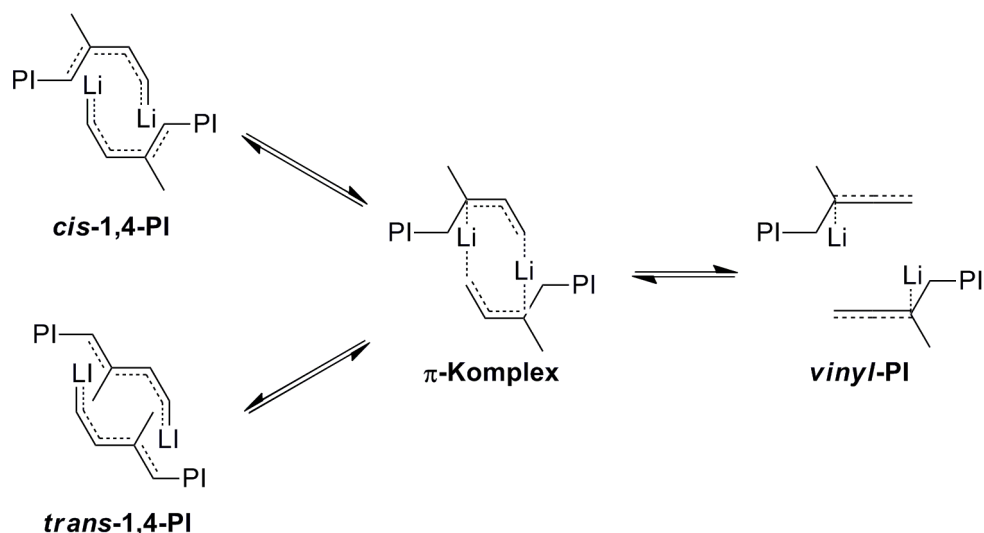


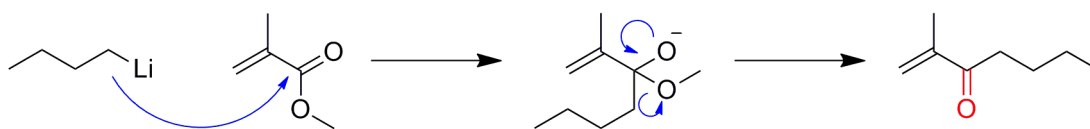
Abbildung 2-6: Gleichgewicht der verschiedenen Isomere während der anionischen Polymerisation von Dienen in unpolaren Lösungsmitteln.^[59]

Durch Dissoziation des π -Komplexes, was bevorzugt in polaren Lösungsmitteln der Fall ist, werden die 1,2- und 3,4-Verknüpfung gebildet, wohingegen die 1,4-Verknüpfungen durch Isomerisierung entstehen. Da in unpolaren Lösungsmitteln die Kettenenden in Form von Aggregaten vorliegen, wird diese Isomerisierung und somit die 1,4-Verknüpfung bevorzugt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass das *trans*-Isomer von 1,4-verknüpftem Polyisopren bevorzugt in unpolaren Lösungsmitteln gebildet wird, während das *cis*-Isomer in polaren Lösungsmitteln überwiegt.

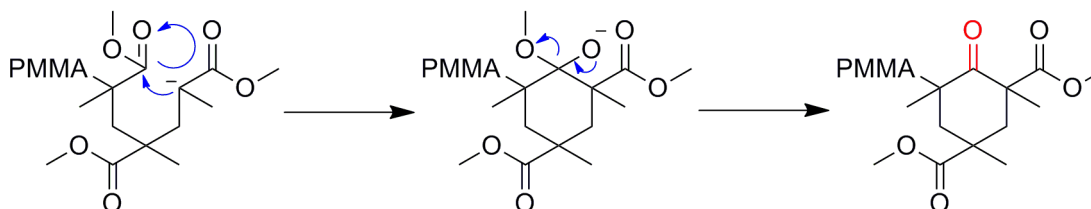
2.1.8 Anionische Polymerisation von Methacrylaten

Neben Styrol und Dienen ist insbesondere auch die Klasse der Alkylmethacrylate in der anionischen Polymerisation sehr gut untersucht. Allerdings sind für diese Monomere spezielle Reaktionsbedingungen und besondere Initiatoren von Nöten. Andernfalls kommt es gar nicht erst zur Reaktion oder Polymere mit sehr breiten Molekulargewichtsverteilungen werden erhalten. Durch das Vorhandensein einer Carbonylfunktion in der Monomereinheit kommt es zum einen bei der Initiierung mit klassischen Alkylolithium-Verbindungen zu einem direkten nukleophilen Angriff des Initiators auf die Carbonylgruppe.^[32, 55, 60-70] Zum anderen sind Methacrylanionen in der Lage, unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Rings intramolekular eine Carbonylfunktion anzugreifen, was auch unter dem Namen *Backbiting* bekannt ist. Beide Nebenreaktionen sind nachfolgend in **Schema 2-8** dargestellt.^[32, 55, 60-70]

a) Angriff der Carbonylgruppe

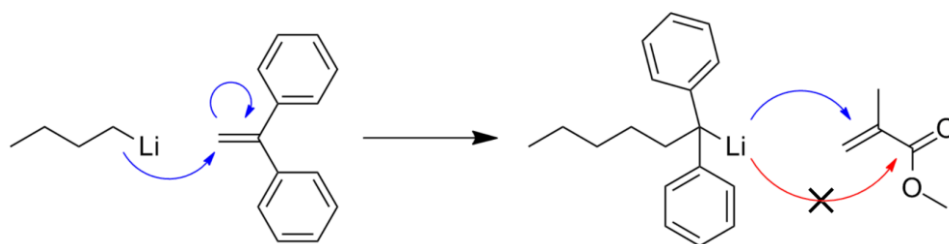


b) Backbiting



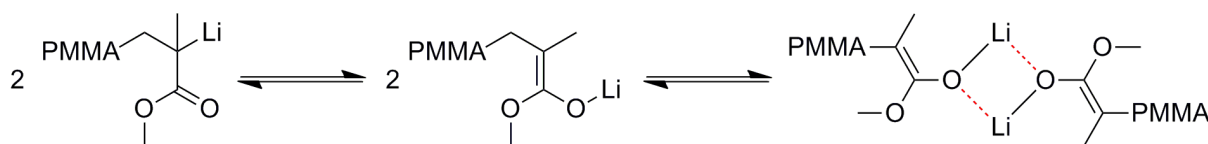
Schema 2-8: Nebenreaktionen der anionischen Polymerisation von Methacrylaten am Beispiel von Methylmethacrylat. a) Nukleophiler Angriff des Initiators $n\text{-BuLi}$ auf die Carbonylgruppe des Methacrylats unter Ausbildung eines Ketons. b) Nukleophiler intramolekularer Angriff des aktiven Kettenendes auf eine Carbonylgruppe unter Ausbildung eines cyclischen Sechsrings (*Backbiting*).

Um eine kontrollierte Polymerisation von Methacrylaten zu gewährleisten, werden die Reaktionen bei Temperaturen unterhalb von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in polaren Lösungsmitteln durchgeführt, da das *Backbiting* so umgangen werden kann.^[32, 55, 60-70] Bedingt dadurch, dass eine Initiierung mit klassischen Alkylolithium-Verbindungen nicht möglich ist, werden sterisch anspruchsvolle Initiatoren mit stabilisierten Carbanionen verwendet, um die Nebenreaktion des Initiators mit der Carbonylfunktion zu vermeiden. Der gängigste Vertreter stellt hierbei das 1,1'-Diphenylhexyllithium (DPHLi) dar, welches durch Addition von $n\text{-BuLi}$ an 1,1'-Diphenylethen erhalten wird (Schema 2-9).^[32, 55, 60-70]



Schema 2-9: Bildung des sterisch anspruchsvollen Initiators Diphenylhexyllithium (DPHLi) ausgehend von $n\text{-BuLi}$ und 1,1'-Diphenylethylen (DPE). Dieser Initiator kann eine anionische Polymerisation von Methacrylaten initiieren, aber nicht die Carbonylgruppe nukleophil angreifen.

Ein zusätzliches Problem bei der anionischen Polymerisation von Methacrylaten stellt das Auftreten von Aggregaten zwischen den Lithiumionen und den aktiven Kettenenden, welche in einer Etherenolat-Struktur vorliegen, dar (Schema 2-10). Um diese Aggregate aufzubrechen und eine kontrollierte Reaktion erlauben zu können, werden der Polymerisation Salze zugesetzt, welche die aktiven Carbanionen absättigen.^[32, 55, 60-70]



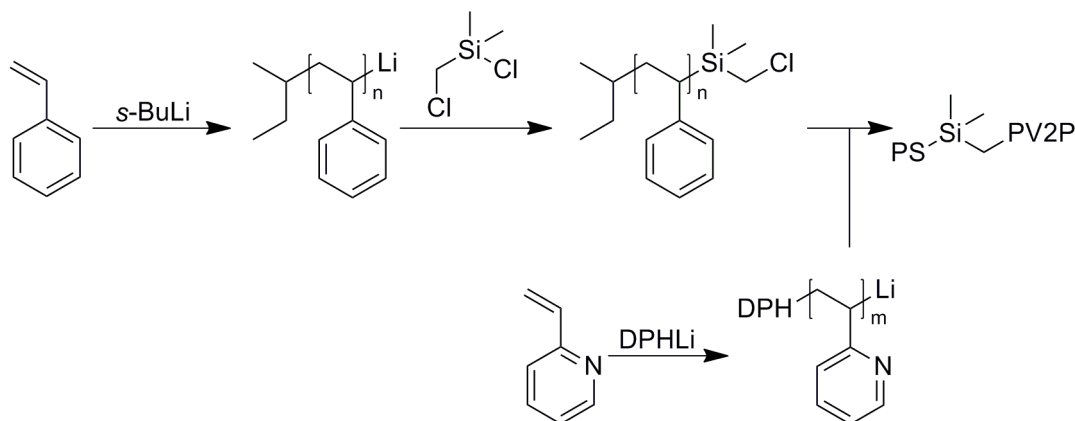
Schema 2-10: Gleichgewicht des aktiven Kettenendes von Methacrylaten zwischen Ester-, Etherenolat- und aggregierter Form am Beispiel von Polymethylmethacrylat.

2.1.9 Synthese von Blockcopolymeren

Nachdem in den bisherigen Ausführungen die theoretischen Hintergründe der anionischen Polymerisation sowie ausgewählte Beispiele für die Synthese von Homopolymeren näher beleuchtet wurden, beschäftigt sich dieser Abschnitt mit der Synthese von Blockcopolymeren. Diese bestehen aus zwei oder mehreren kovalent miteinander verknüpften Blöcken von Homopolymeren, wobei die am besten untersuchten Vertreter die Diblockcopolymere darstellen.^[26] Um solch genau definierten Polymerarchitekturen aufbauen zu können, werden Synthesestrategien benötigt, die den Charakteristika einer „lebenden“ bzw. „quasi-lebenden“ Polymerisation genügen. Hierzu zählen neben der anionischen und kationischen Polymerisation sowohl die kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden, wie die *Atom-Transfer-Radical-Polymerization* (ATRP), die *Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization* (RAFT) oder die *Nitroxide-Mediated Polymerization* (NMP) als auch Übergangsmetall-katalysierte und Ringöffnungsmetathese-Polymerisationen (ROMP).^[30, 32, 38, 56, 71-73] Zum Aufbau von Diblockcopolymeren lassen sich nun zwei unterschiedliche Strategien grundlegend voneinander unterscheiden: Zum einen besteht die Möglichkeit der nachträglichen Kopplung zweier Homopolymere und zum anderen wird die Synthese über eine sequenzielle Monomerzugabe ermöglicht.^[38, 56]

Bei der Kopplungsstrategie werden in der Regel beide Polymerblöcke separat voneinander synthetisiert und nach erfolgreicher Endfunktionalisierung kovalent miteinander gekoppelt. Hierzu weisen die Kopplungsreagenzien zumeist zwei funktionelle Gruppen mit unterschiedlicher Reaktivität auf. Eine häufig verwendete Kopplungsstrategie beruht hierbei auf der sogenannten Click-Chemie, wobei der eine Block eine Azid-Endgruppe trägt und das andere Polymer Alkin-terminiert vorliegt.^[74-78] Durch eine anschließende Azid-Alkin-HUISGEN-Cycloaddition kann eine Vielzahl an Blockcopolymeren über die Kopplungschemie entsprechend erhalten werden. Als Kopplungsreagenzien finden neben der Click-Chemie häufig auch Halogensilane Anwendung. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von Polystyrol-*b*-Polydimethylsiloxan, wobei die Polystyryl-Ketten mit Chlorvinyl-Silan endfunktionalisiert und anschließend mit funktionalisiertem Polydimethylsiloxan umgesetzt werden.^[2, 79] Ein weiteres

Beispiel ist der Zusatz von Chloro(chlormethyl)dimethylsilan zur Kopplung von Polystyryl- und Polyvinylpyridyl-Ketten zum Aufbau von Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin) (**Schema 2-11**).^[80]

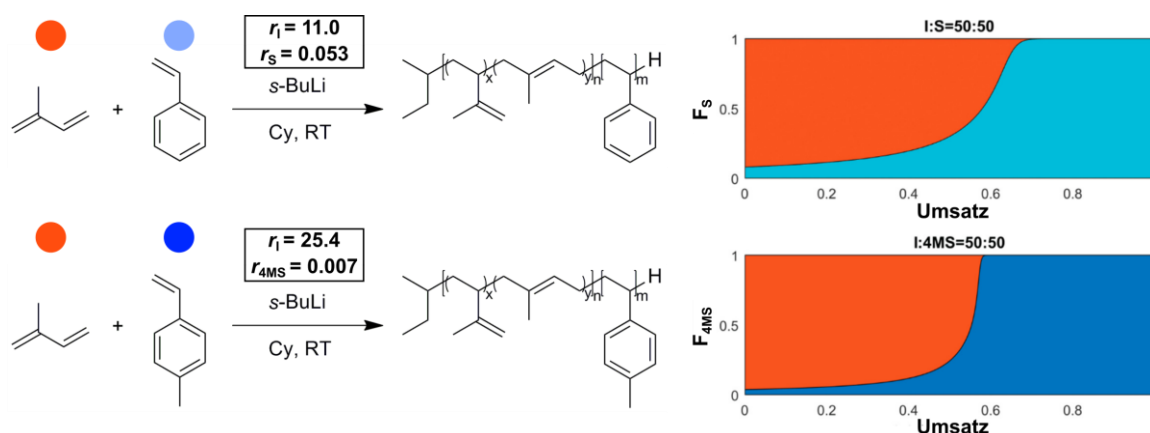


Schema 2-11: Reaktion von Polystyrylanionen mit Chloro(chlormethyl)dimethylsilan und der anschließenden Kopplung mit lebenden Poly(2-vinylpyridin)-Ketten zum Aufbau eines PS-*b*-P2VP Blockcopolymer.^[80]

Insbesondere eignen sich solche Kopplungsmethoden, wenn eine Synthese des gewünschten Blockcopolymer über eine sequenzielle Monomerzugabe nicht möglich ist. Dies liegt darin begründet, dass diese aufgrund der deutlich geringeren Syntheseschritte die effizientere Methode zum Aufbau von Blockcopolymeren darstellt. Im Allgemeinen wird hierbei ein Monomer A bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert und anschließend ein zweites Monomer B hinzugegeben, wodurch ein definiertes Diblockcopolymer erhalten werden kann.^[38] Hierbei gilt es zu beachten, dass die Makroanionen des ersten Blocks ebenfalls in der Lage sein müssen, die Monomere des zweiten Blocks initiieren zu können. Als Richtgröße fungiert dabei der pK_s -Wert, welcher für Monomer A größer als für Monomer B sein muss, da ansonsten keine Initiierung des zweiten Blocks erfolgt. Generell lassen sich die wichtigsten Monomere wie folgt nach steigenden pK_s -Werten ordnen: Ethylenoxid < Methacrylate < Pyridine < Styrole ~ Diene.^[37-38]

Einen Sonderfall zum Aufbau von Blockcopolymeren stellt die sogenannte *One-Pot*-Synthese dar, bei der beide Monomere gemeinsam vorgelegt werden, aber aufgrund stark unterschiedlicher Copolymerisationsparameter erst nacheinander polymerisieren. In der Regel werden hierbei *tapered* Blockcopolymer gebildet, welche einen kurzen statistischen Mittelblock enthalten.^[81] Ein solches Monomerpaar stellt die Kombination aus Styrol und Isopren dar, welche in Cyclohexan mit $r_1 = 12,8$ und $r_s = 0,051$ so stark unterschiedliche Copolymerisationsparameter aufweisen, dass zuerst Isopren und anschließend vorzugsweise Styrol polymerisiert.^[81] Hierbei entsteht ein *tapered* Blockcopolymer, welches aus einem Polyisoprenblock, in dem einzelne Styrolsegmente eingebaut sind, einem kurzen statistischen Mittelblock (*taper*) und einem reinen Polystyrolblock, aufgebaut ist. In aktuellen Arbeiten

konnte die Gruppe von FREY hierzu zeigen, dass durch den Einsatz von 4-Methylstyrol anstelle von Styrol ein System gefunden wurde, bei dem sich die Copolymerisationsparameter mit $r_I = 25,4$ und $r_{4MS} = 0,007$ noch stärker voneinander unterscheiden. Dadurch werden *tapered* Blockcopolymere mit einem deutlich steileren Gradienten gebildet.^[81] Hierzu wurden die *One-Pot*-Synthesen der Monomerpaaire Styrol/Isopren und 4-Methylstyrol/Isopren in Cyclohexan mittels ^1H -NMR-Spektroskopie *in situ* verfolgt und anschließend die Zusammensetzungen entlang der Polymerketten ermittelt, wie in **Schema 2-12** gezeigt.^[81]

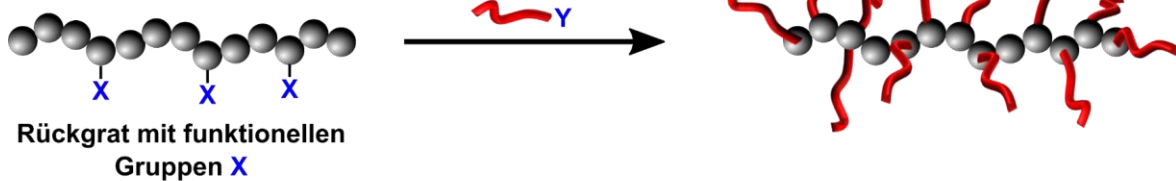


Schema 2-12: Gezeigt sind die *One-Pot* Synthesen von PI-*b*-PS (oben) und von PI-*b*-P4MS (unten) mittels statistischer anionischer Copolymerisation auf der linken Seite. Rechts sind die Reaktivitätsparameter der Monomere von Isopren (rot) und Styrol (hellblau) oder 4-Methylstyrol (blau) gegen den Umsatz aufgetragen, was die Zusammensetzung der Blockcopolymere entlang der Polymerkette widerspiegelt. Die Einbauprofile wurden anhand der Reaktivitätsverhältnisse der Monomere mittels ^1H -NMR-Messungen ermittelt. Diese Abbildung wurde von GRUNE *et al.*^[81] mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2018) übernommen und bearbeitet.

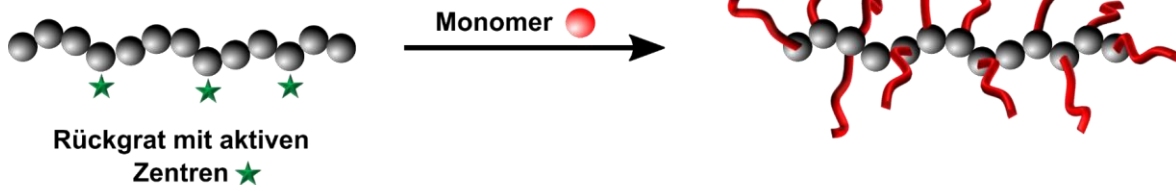
2.2 Funktionalisierung von Blockcopolymeren

Trotz des zuvor beschriebenen enormen Potentials der anionischen Polymerisation zum Aufbau von wohl definierten Polymerstrukturen gibt es gerade im Bereich der Synthese von funktionalen Polymeren sowie dem Design spezifischer funktionaler Blockcopolymerarchitekturen noch einige zukünftig zu lösende Probleme. Eine konventionelle Strategie zur Einführung von funktionalen Gruppen basiert auf der Postmodifizierung von Homopolymeren oder wohldefinierten Blockcopolymeren. Die gezielte Funktionalisierung solcher Makromoleküle ermöglicht indes durch weitere Folgereaktionen, sogenannten *Grafting*-Strategien, das Anbinden von funktionalen Polymeren und den gezielten Aufbau definierter Architekturen wie *Graft*-Blockcopolymere oder polymere Bürsten (*bottlebrushes*).^[82-86] Im Allgemeinen lassen sich hierbei mit dem *grafting through*, dem *grafting from* und dem *grafting to* drei verschiedene Strategien grundlegend voneinander unterscheiden (**Schema 2-13**).^[82-83]

Grafting to



Grafting from



Grafting through

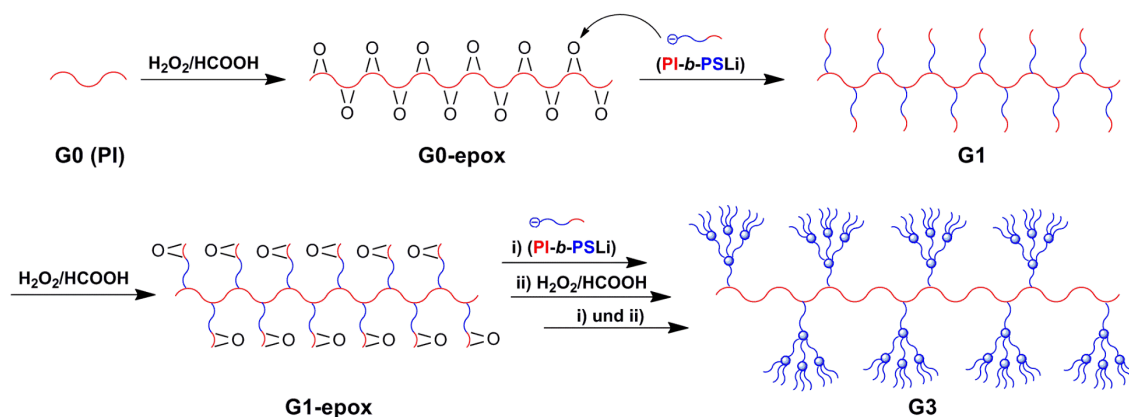


Schema 2-13: Schematische Darstellung zum Aufbau von *Graft*-Copolymeren mittels *grafting to* (oben), *grafting from* (Mitte) und *grafting through* (unten). In Anlehnung an die Literatur.^[82]

Beim *grafting through* werden in einem ersten Schritt Makromonomere synthetisiert, die eine reaktive und polymerisierbare Endgruppe enthalten. Im zweiten Schritt können diese Makromonomere polymerisiert werden, was zum Aufbau von sogenannten *bottlebrushes* führt, oder aber mit anderen kommerziellen Monomeren copolymerisiert werden. Hierbei werden *Graft*-Blockcopolymere erhalten.^[82] Diese Methode erlaubt es dem zur Folge im Vergleich zu den anderen Methoden, *Graft*-Blockcopolymere mit sehr hohen Pfropfdichten zu synthetisieren. Ein Problem ist dabei allerdings die Charakterisierung des Polymerrückgrats, da lediglich das Molekulargewicht der Makromonomere, also der Seitenarme, bestimmt werden kann. Bei der *grafting from* Strategie wird das Polymerrückgrat hingegen so modifiziert, dass dieses aktive Gruppen enthält, welche in der Lage sind eine erneute Polymerisation zu initiieren.^[82] Da in diesem Fall vom Polymerrückgrat ausgehend die Seitenketten aufpolymerisiert werden, kann die Anzahl der gepfropften Ketten genau über die Anzahl der aktiven Zentren im Rückgrat eingestellt werden. Die Pfropfdichten sind in diesem Fall zwar deutlich größer als beim *grafting to* allerdings geringer als beim *grafting through*.^[82] Im Vergleich zur *grafting through* Methode kann hierbei zwar das Molekulargewicht des Polymerrückgrats bestimmt werden, allerdings ist

eine Charakterisierung der Seitenketten nicht ohne weiteres möglich. Eine sehr häufig verwendete Methode zum Aufbau von *Graft*-Blockcopolymeren ist die *grafting to* Methode, bei der das Polymerrückgrat sowie die Seitenketten separat synthetisiert und über anschließende Kopplungsreaktionen miteinander verknüpft werden.^[82] Im Vergleich zu den zuvor genannten Strategien ist die Pfropfdichte beim *grafting to* zwar deutlich geringer, allerdings lassen sich die Molekulargewichte des Polymerrückgrats und der Seitenketten getrennt voneinander bestimmen, sodass eine präzise Charakterisierung des finalen *Graft*-Blockcopolymers möglich ist.^[82]

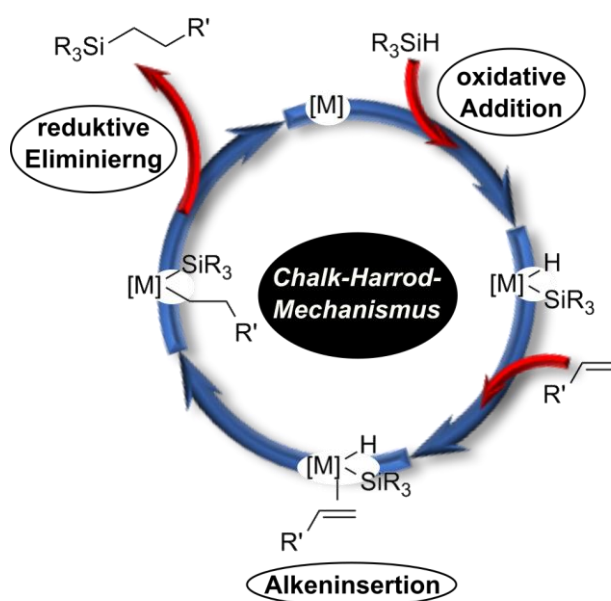
Eine herkömmliche und simple Route ist hierbei die Chlormethylierung von Polystyrol, welches anschließend mit lebenden Makroanionen reagieren kann. Auf diese Weise konnten beispielsweise Polyethylenoxid (PEO) oder Polyisopren auf Polystyrolketten aufgepfropft werden.^[87-89] Darüber hinaus konnten beispielsweise durch Hydrosilylierung, Hydroborierung oder Thiol-En Chemie funktionelle Gruppen in Polystyrol-*b*-Polyisopren (PS-*b*-PI), Polystyrol-*b*-Polybutadien (PS-*b*-PBd) und Polysiloxan-basierte Blockcopolymere eingeführt werden.^[90-103] Erst vor kurzem berichtete die HIRAO Gruppe von der präzisen Synthese und anschließenden Charakterisierung von *gegraftetem* Polystyrol-*g*-Polyisopren auf Basis von Diphenylethen.^[104] Ein weiteres Beispiel ist die Epoxidierung von Polyisopren und dem anschließendem *grafting to* von Polystyrol-*b*-Polyisopren zum Aufbau von zylindrischen Bürsten (**Schema 2-14**).^[105]



Schema 2-14: Synthese von zylindrischen Polymerbürsten mit dendritischen Seitenketten mittels der Postmodifizierung von Polyisopren und der anschließenden Funktionalisierung mit PS-*b*-PI.(epox: epoxidiert; G0: nullte Generation (PI); G1: erste Generation (PI-*g*-(PS-*b*-PI)); G3: dritte Generation). In Anlehnung an die Literatur.^[105]

Eine sehr oft verwendete Funktionalisierungsstrategie beruht auf der Hydrosilylierung zur Einführung von Chlorsilan-Gruppen. So konnte beispielsweise die erfolgreiche Hydrosilylierung von Polybutadien-Homopolymeren mit anschließender Umsetzung mit Polystyrol- oder Polybutadien-Makroanionen gezeigt werden.^[106-108] Des Weiteren wurde diese Strategie genutzt, um klassische Blockcopolymere mit präkeramischen Gruppen zu funktionalisieren oder

Polystyrol-*b*-Polyisopren funktionalisierte Goldpartikel thermisch zu stabilisieren.^[109-111] Im Allgemeinen ist die Hydrosilylierung eine Übergangsmetall-katalysierte Addition von organischen oder anorganischen Silanen an ungesättigte Kohlenstoff-Doppel- oder Dreifachbindungen und stellt somit einer der wichtigsten Reaktionen in der Silikon-Industrie dar.^[112] Erstmals wurde 1947 von einer Hydrosilylierung durch SOMMER berichtet, wobei dieser Trichlorsilan mit 1-Octen in der Anwesenheit von Peroxiden zur Reaktion brachte. In der Folgezeit wurden insbesondere auf Basis von Platin viele Katalysatoren entwickelt, sodass die Hydrosilylierung unter milden Reaktionsbedingungen ablaufen kann. Bis heute finden insbesondere der SPEYER- und der KARSTEDT Katalysator, welche nach ihren Entdeckern SPEYER und KARSTEDT benannt sind, Anwendung bei der Hydrosilylierung. Hierbei stellt der KARSTEDT Katalysator, welcher auf einem Platin(0)-Komplex mit Vinyl-Disiloxan-Liganden basiert, eine Weiterentwicklung des SPEYER-Katalysators dar und weist eine bessere Löslichkeit sowie eine höhere Aktivität auf.^[112] Der Mechanismus dieser Reaktion ist zwar noch nicht vollständig aufgeklärt, allerdings hat sich der Verlauf nach dem sogenannten CHALK-HARROD Mechanismus inzwischen etabliert (**Schema 2-15**). Hiernach kommt es zu einer oxidativen Addition des Silans an den Metall Komplex, gefolgt von der Insertion des Alkens in die Metall-Wasserstoff-Bindung und die abschließende reduktive Eliminierung, bei der sich die Silicium-Kohlenstoff-Bindung ausbildet.^[112]



Schema 2-15: CHALK-HARROD-Mechanismus der Übergangsmetall katalysierten Hydrosilylierung von Alkenen. In Anlehnung an die Literatur.^[112]

3 Selbstanordnung von Blockcopolymeren auf der Nanometerskala

In dem vorangegangenen Kapitel wurden ausführlich die grundlegenden Aspekte der anionischen Polymerisation beleuchtet und die Synthese von Diblockcopolymeren näher beschrieben. Darüber hinaus wurden einige Funktionalisierungsstrategien zur Herstellung maßgeschneiderter Polymerarchitekturen auf Basis von Blockcopolymeren aufgezeigt. Die Einzigartigkeit dieser Materialien liegt jedoch darin begründet, dass sie in der Lage sind, sich „quasi von selbst“ auf der Nanometerskala anzuordnen und somit eine einfache Möglichkeit bieten, nanostrukturierte Materialien herzustellen.^[5, 18-19] Ursprünglich wurde die Strukturierung von Materialien auf der Nanometerskala über sogenannte *Top-Down*-Methoden durchgeführt. Hierbei wird von einem unstrukturierten makroskopischen Substrat ausgegangen, in welches nachträglich durch spezielle Druck-, Laser- oder Ätztechniken die nötige Feinstruktur in das Material eingebracht wird.^[5] Dennoch sind diese Methoden allesamt sehr aufwendig, teuer und geraten bei sehr kleinen Strukturen im Nanometerbereich an ihre Auflösungsgrenzen. Bei der alternativen *Bottom-Up* Methode wird die Unverträglichkeit der verschiedenen Blocksegmente in Blockcopolymeren und der damit einhergehenden Mikrophasenseparation ausgenutzt, um Strukturen im Bereich von 10-100 nm generieren zu können.^[5, 18-19] Die Selbstanordnung von Diblockcopolymeren, die sowohl im Bulkmaterial als auch in selektiven Lösungsmitteln stattfindet, soll in den nächsten Kapiteln näher beleuchtet werden.

3.1 Mikrophasenseparation

Das Phasenverhalten zweier beliebiger Stoffe ist ein thermodynamischer Prozess, welcher sich mithilfe der freien Mischungsenthalpie ΔG_m beschreiben lässt. Diese wiederum hängt von der Mischungsenthalpie ΔH_m und der Mischungsentropie ΔS_m ab, wodurch sich der in **Gleichung 3-1** gezeigte Grundzusammenhang der Thermodynamik ergibt.^[113-115]

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Überwiegt in einem System der entropische Anteil, so ergibt sich ein negativer Wert für die freie Mischungsenthalpie und es bildet sich eine homogene Mischung aus. Überwiegt hingegen der enthalpische Anteil im System, so ist die freie Mischungsenthalpie positiv und eine Phasenseparation findet statt, denn das System kann durch eine Segregation in zwei Phasen seine freie Energie verringern.^[113-115] Auf Basis dieses thermodynamischen Zusammenhangs entwickelten FLORY und HUGGINS die nach ihnen benannte *Flory-Huggins*-Theorie, welche das Phasenverhalten von Polymermischungen beschreibt. Diese Theorie beruht auf einem mittleren

Feldansatz und geht von einem Gittermodell aus, bei dem jeder Gitterplatz von genau einem Molekül besetzt werden kann. Geht man nun von einer idealen Mischung zweier niedermolekularer Substanzen A und B aus, so lässt sich die Mischungsentropie wie folgt beschreiben:^[113-115]

$$\Delta S_m = -k_b [n_A \cdot \ln x_A + n_B \cdot \ln x_B] \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Hierbei ist k_b die BOLTZMANN-Konstante, x der Molenbruch und n die Stoffmenge der entsprechenden Komponenten A und B. Durch Umformung und unter Berücksichtigung des Volumenanteils ϕ und des Polymerisationsgrades N lässt sich dieser Ausdruck auf eine Mischung zweier Homopolymere A und B übertragen. An dieser Stelle sei für eine genaue Beschreibung auf die Fachliteratur verwiesen.^[113-115]

$$\Delta S_m = -R \left[\left(\frac{\phi_A}{N_A} \right) \cdot \ln \phi_A + \left(\frac{\phi_B}{N_B} \right) \cdot \ln \phi_B \right] \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Des Weiteren lässt sich auf Basis des Gittermodells von FLORY und HUGGINS folgender Ausdruck für die Mischungsenthalpie herleiten:^[113-115]

$$\Delta H_m = RT \cdot \phi_A \cdot \phi_B \cdot \chi \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Dabei ist R die universelle Gaskonstante und χ der *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter, welcher die Wechselwirkungsenergien zwischen den verschiedenen Polymersegmenten A und B beschreibt. Dieser beinhaltet die Wechselwirkungen ε_{AB} zwischen den beiden unterschiedlichen Polymersegmenten A und B sowie die gegenseitigen Wechselwirkungen ε_{AA} und ε_{BB} innerhalb der gleichen Polymersegmente. Dieser Wechselwirkungsparameter ist dabei wie folgt über die Koordinationszahl z definiert:^[113]

$$\chi = \frac{z}{k_b T} \left[\varepsilon_{AB} - \frac{(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})}{2} \right] \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Werden die hergeleiteten Ausdrücke für die Mischungsenthalpie und die Mischungsentropie in Gleichung 3-1 eingesetzt, so wird ein vollständiger Ausdruck zur Beschreibung der freien Mischungsenthalpie für ein Gemisch zweier Homopolymere A und B erhalten.^[113-115]

$$\Delta G_m = \chi RT \phi_A \phi_B + RT \left[\left(\frac{\phi_A}{N_A} \right) \cdot \ln \phi_A + \left(\frac{\phi_B}{N_B} \right) \cdot \ln \phi_B \right] \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Demnach ist die freie Mischungsenthalpie entscheidend vom Polymerisationsgrad N , dem Wechselwirkungsparameter χ und dem Volumenanteil ϕ der Polymere A und B abhängig. Der Wechselwirkungsparameter ist hierbei eine enthalpische Größe und entspricht bei positiven Werten einer abstoßenden Wirkung zwischen den beiden Homopolymeren A und B, was bei Makromolekülen zumeist der Fall ist.^[113-115] Nimmt dieser Parameter hingegen negative Werte

an, ist eine Mischbarkeit zwischen den beiden Polymeren A und B gegeben. Im Gegensatz hierzu entfaltet der Polymerisationsgrad seine Wirkung nicht über den Enthalpieterm wie der Wechselwirkungsparameter, sondern über den Entropietherm. Da der Polymerisationsgrad reziprok in den Enthalpieterm eingeht, lässt sich die Phasenseparation zweier Polymere A und B erklären.^[113-115] Lassen sich bei einer homogenen Mischung zweier niedermolekularer Substanzen ungünstige Enthalpien noch durch den großen Entropiegewinn ausgleichen, so wird der günstige Entropiebeitrag bei Polymeren mit steigendem Polymerisationsgrad geringer und kann somit den positiven Enthalpiebeitrag nicht mehr kompensieren. Aus diesem Grund kommt es bei einer Mischung zweier Homopolymere zu einer Makrophasenseparation, was allgemein auch als *Blend*-System bezeichnet wird. Solche *Blend*-Systeme können durch eine Temperaturerhöhung jedoch vollständig miteinander mischbar werden, da der Wechselwirkungsparameter reziprok von der Temperatur abhängig ist.^[113-115]

Näherungsweise können diese Betrachtungen zu einer idealen Mischung zweier Makromoleküle A und B auch auf Diblockcopolymere übertragen werden. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass die beiden Segmente A und B kovalent miteinander verbunden sind. Aufgrund dieser chemischen Verknüpfung der beiden Blöcke ist eine Makrophasenseparation wie im Falle eines *Blend*-Systems nicht möglich. Hierdurch wird eine Mikrophasenseparation hervorgerufen, wobei Domänen der einzelnen Segmente im Bereich von 10-100 nm ausgebildet werden.^[114-126] Abhängig von den Volumenbrüchen, dem *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter und den Polymerisationsgraden der einzelnen Blocksegmente A und B können sich bei der Mikrophasenseparation von Diblockcopolymeren lamellare, zylindrische und sphärische Morphologien ausbilden (**Abbildung 3-1**). Neben diesen klassischen Morphologien sind weitaus komplexere Strukturen wie beispielsweise die Gyroid-Struktur bekannt.^[114-126]

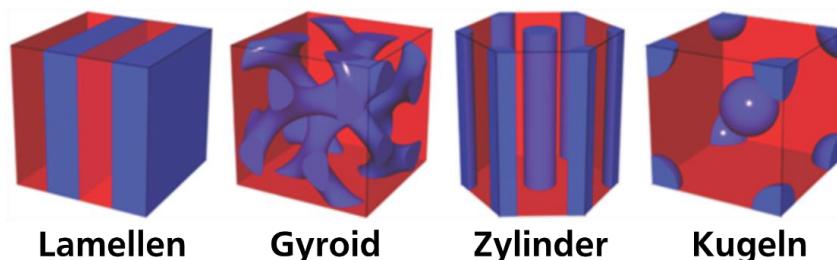


Abbildung 3-1: Mögliche Morphologien bei der Selbstanordnung von Diblockcopolymeren in der *Bulkphase*. Mit steigendem Volumenanteil der roten Komponente werden von links nach rechts Lamellen, Gyroide, hexagonal gepackte Zylinder und Kugeln für die blaue Domäne gebildet. Die Abbildung wurde von DOLAN *et al.*^[121] mit der Genehmigung von *John Wiley and Sons, Inc.* (Copyright © 2014) übernommen und bearbeitet.

Anhand des Produktes aus Wechselwirkungsparameter und Polymerisationsgrad lässt sich die Mikrophasenseparation in drei Regime gliedern, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Der Ausgangspunkt für die Beschreibung dieser Regime ist in allen Fällen eine ideale Mischung von Polymeren. Die Regime lassen sich demgemäß wie folgt gliedern:^[114-126]

- *Strong Segregation Limit* (SSL) $\chi N > 100$
- *Intermediate Segregation Limit* (ISL) $\chi N \sim 50$
- *Weak Segregation Limit* (WSL) $\chi N < 10$

Anhand dieser Klassifizierung werden die wichtigsten Konzepte, sowie die theoretischen Hintergründe der drei Regime WSL, SSL und ISL in den folgenden Kapiteln näher beschrieben.

3.1.1 Weak Segregation Limit (WSL)

Beim *Weak Segregation Limit* handelt es sich um ein Regime schwacher Entmischung, welches Anwendung findet, wenn das Produkt aus Wechselwirkungsparameter χ und Polymerisationsgrad N unterhalb von 10 liegt.^[114-115, 119, 127] Die ersten Arbeiten zur theoretischen Beschreibung dieses Regimes wurden 1980 von LEIBLER vorgestellt, wobei er den Übergang eines Blockcopolymers aus der ungeordneten Schmelze bis hin zu einem geordneten Zustand untersuchte.^[128] Aufbauend auf diesen Arbeiten konnte ein umfassendes Verständnis für die Mikrophasenseparation im *Weak Segregation Limit* erhalten werden. So wurde gezeigt, dass in diesem Regime die entropischen Eigenschaften dominieren und das Blockcopolymer in einer homogenen Schmelze als Gaußknäuel vorliegt. Beim langsamen Abkühlen des Systems gelangt man schließlich an den *Order-Disorder-Transition* (ODT) Punkt, der dadurch gekennzeichnet ist, dass sich die entropischen und enthalpischen Effekte gegenseitig aufheben.^[114] An diesem Punkt findet also der Übergang des Blockcopolymers von einer homogenen Schmelze hin zu einer schwachen Phasenseparation der einzelnen Polymersegmente statt. Dieser Bereich ist durch die Aufweitung der Phasengrenzflächen gekennzeichnet, was sich wiederum aufgrund des sinusförmigen Verlaufs des Konzentrationsprofils der Blocksegmente bemerkbar macht (**Abbildung 3-2**).^[114, 119, 129]

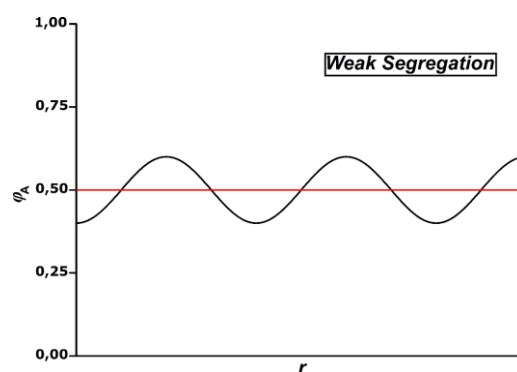


Abbildung 3-2: Eindimensionales Konzentrationsprofil der Segmente A im WSL. ϕ_A ist der Volumenanteil der Segmente A und r die Streckenkoordinate, welche senkrecht zu den Domänen A und B verläuft. In Anlehnung an die Literatur.^[114]

Aufbauend auf seinen Theorien konnte LEIBLER des Weiteren sowohl die freie Energie eines symmetrischen Blockcopolymers ermitteln, als auch zeigen, dass der *Order-Disorder-Transition* Punkt bei einem Wert von $\chi N = 10,5$ liegt und es sich hierbei um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt.^[128] Unter der Vernachlässigung der Polydispersität der Polymerketten konnte er schließlich mithilfe einer Landau-Näherung, die auf der Polynomentwicklung der freien Energie beruht, ein vollständiges Phasendiagramm für das WSL Regime konstruieren. Hierbei beschrieb er die Existenz von Lamellen, hexagonal gepackten Zylindern und Kugel Morphologien. FREDERICKSON und HELFAND entwickelten später unter Berücksichtigung von Zusammensetzungsschwankungen nahe der ODT LEIBLERS Theorien zur Beschreibung des WSL weiter und konnten zeigen, dass sich diese gravierend auf die Phasenseparation von Diblockcopolymeren auswirken.^[130]

3.1.2 Strong Segregation Limit (SSL)

Im Gegensatz zum WSL-Regime liegt im *Strong Segregation Limit* (SSL) ein Bereich starker Phasenseparation vor, der sich weit oberhalb des *Order-Disorder-Transition* Punkts befindet und durch das Produkt $\chi N > 100$ definiert ist.^[114-115, 119, 127] Aufgrund der hier auftretenden starken Segregation der einzelnen Polymersegmente kommt es zur Ausbildung einer scharfen Grenzfläche, die sich durch ein stufenförmiges Konzentrationsprofil der einzelnen Blöcke auszeichnet (**Abbildung 3-3**).^[114, 119]

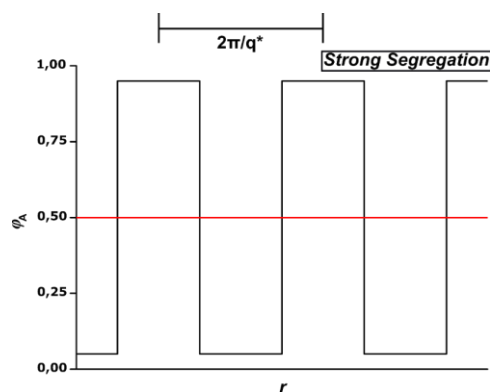


Abbildung 3-3: Eindimensionales Konzentrationsprofil der Segmente A im SSL. ϕ_A ist der Volumenanteil der Segmente A und r die Streckenkoordinate, welche senkrecht zu den Domänen A und B verläuft. Die Wellenlänge $2\pi/q^*$ spiegelt einen sinusförmigen Verlauf wider. In Anlehnung an die Literatur.^[114, 119]

Die ersten theoretischen Beschreibungen des SSL wurden gegen Ende der sechziger Jahre auf Grundlage der statistischen Thermodynamik durchgeführt. Während sich LEARY und WILLIAMS mit der Herleitung für ABA-Triblockcopolymere beschäftigten, untersuchten MEIER und KRAUSE die Mikrophasenseparation von AB-Diblockcopolymeren.^[131-133] Nur wenige Jahre später

lieferten HELFAND und WASSERMANN mittels einer *Self-Consistent-Field-Theory* (SCFT) eine wesentlich umfangreichere Beschreibung des SSL und waren dadurch in der Lage die freie Energie in diesem Regime zu ermitteln.^[134-135] Bei der SCFT handelt es sich um ein iteratives Lösungsverfahren, bei dem eine Menge von Funktionen eine Eigenwertgleichung löst. Hierzu nahmen sie an, dass die Phasenseparation aufgrund der Lage der Verknüpfungspunkte der einzelnen Blöcke in den Grenzschichten und einer einheitlichen Segmentdichte innerhalb der einzelnen Domänen stattfindet, wie es in **Abbildung 3-4** gezeigt ist.^[134-139]

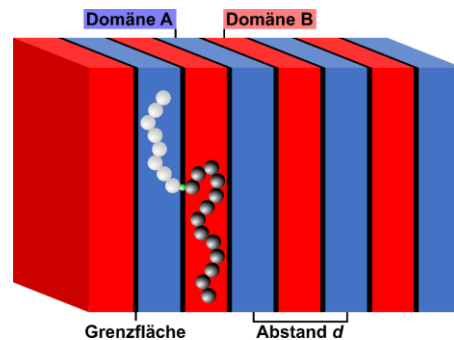


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der lamellaren Morphologie eines Blockcopolymers mit den Domänen A (blau) und B (rot) sowie der Periodizität d . Nach der Theorie von HELFAND und WASSERMANN liegen die Verknüpfungspunkte (grün) in der Phasengrenzfläche. In Anlehnung an die Literatur.^[136]

Basierend auf diesen Annahmen setzt sich die freie Energie im SSL aus drei Beiträgen zusammen. Zum einen aus einem enthalpischen Anteil, der aus den Wechselwirkungen der unterschiedlichen Domänen an der Phasengrenze resultiert. Zum anderen aus einem Entropieverlust, verursacht durch die Streckung der Polymerketten und der Lage der Verknüpfungspunkte an der Grenzfläche.^[134-139] Die Minimierung dieser Grenzflächenspannung resultiert letzten Endes in einer Mikrophasenseparation, welche als ein Kompromiss zwischen Grenzflächenspannung und Entropieelastizität angesehen werden kann. Durch numerisches Lösen der SCFT gelang es HELFAND und WASSERMANN schlussendlich, eine Relation zwischen Domänenperiodizität und dem Produkt aus Polymerisationsgrad und Wechselwirkungsparameter abzuleiten, wobei sich eine deutlich stärkere Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad ergibt.^[134-139]

$$d \sim \alpha N^{\frac{9}{14}} \chi^{\frac{1}{7}}$$

Gleichung 3-7

Um das aufwendige numerische Lösen der SCFT umgehen zu können, nutzte SEMENOV eine analytische Methode zur Beschreibung des SSL, indem er die freie Energie bei einer asymptotischen Näherung von $\chi N \rightarrow \infty$ bestimmte.^[140-141] Seine Theorie unterlag der Annahme stark gestreckter Ketten und der Lage der Kettenenden im Inneren der einzelnen Domänen, wodurch er in der Lage war, die Beiträge zur freien Energie auf zwei Anteile zu reduzieren. Demnach resultiert die Minimierung der freien Energie im Grenzfall der asymptotischen

Näherung von $\chi N \rightarrow \infty$ in einem Kompromiss aus der Grenzflächenspannung und der Entropieelastizität, wobei sich folgender Zusammenhang zwischen der Domänenperiodizität und dem Produkt aus Polymerisationsgrad und Wechselwirkungsparameter ergibt.^[140-141]

$$d \sim \alpha N^{\frac{2}{3}} \chi^{\frac{1}{6}}$$

Gleichung 3-8

Sowohl SEMENOV als auch HELFAND und WASSERMANN konnten in ihren Theorien eine Abhängigkeit der Domänengröße von dem Polymerisationsgrad und dem Wechselwirkungsparameter nachweisen. Hierbei ist die Abhängigkeit der Domänenperiodizität von dem Produkt χN in der Theorie von SEMENOV ausgeprägter, als in den Arbeiten von HELFAND und WASSERMANN.

3.1.3 Intermediate Segregation Limit (ISL)

Die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Theorien von LEIBLER, HELFAND und WASSERMANN sowie die Erweiterung von SEMENOV liefern grundlegende physikalische Konzepte für das Verständnis der Mikrophasenseparation von Diblockcopolymeren im WSL- und SSL-Regime. Demnach ist die Selbstanordnung von Blockcopolymeren das Resultat aus der Wechselwirkung zwischen der Grenzflächenspannung und der Entropieelastizität der Makromoleküle. Hierdurch lässt sich das Auftreten von lamellaren, zylindrischen und sphärischen Morphologien erklären. Zudem konnten basierend auf diesen Theorien entsprechende Phasendiagramme für das WSL- und SSL-Regime konstruiert werden, die das Auftreten der klassischen Morphologien vorhersagen. Trotz dessen war es nicht möglich, den Bereich zwischen WSL- und SSL-Regime, das sogenannte *Intermediate Segregation Limit* (ISL), anhand der beschriebenen Konzepte zu erklären. Die Gruppe von BATES konnte schließlich 1994 bei Kleinwinkel-Neutronenstreuungs-Experimenten an Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin) erstmals eine komplexere Morphologie für Diblockcopolymere nachweisen.^[142] Im selben Jahr gelang auch HADJUK *et al.* anhand von Kleinwinkel-Röntgenbeugungs-Experimenten an Polystyrol-*b*-Polyisopren der Nachweis für die Existenz einer komplexen Morphologie, der sogenannten Gyroid-Struktur.^[143] Darüber hinaus wurde die Existenz weiterer komplexer Morphologien für Diblockcopolymere postuliert, wobei es sich allerdings um metastabile Zustände handelte, die sich nicht im Gleichgewicht befanden.^[144-148] Das Auftreten von diesen komplexen Morphologien konnte letztlich durch MATSEN erklärt werden, als es ihm gelang, eine vollständige SCFT auf das ISL-Regime anzuwenden.^[149] Anhand seiner Arbeiten war es nun erstmals möglich, ein vollständiges Phasendiagramm über alle drei Regime hinweg zu konstruieren, welches das Auftreten von lamellaren, zylindrischen und sphärischen

Morphologien sowie die Gyroid-Struktur für Diblockcopolymere erklären und vorhersagen kann (Abbildung 3-5).^[149-151]

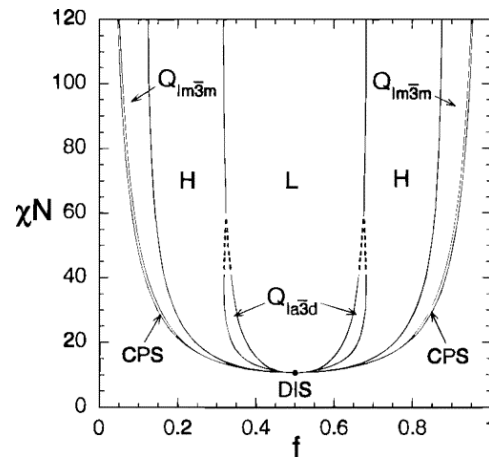


Abbildung 3-5: Phasendiagramm eines symmetrischen Diblockcopolymers basierend auf der *mean-field* Theorie von MATSEN. Im Phasendiagramm sind die Grenzen der ungeordneten Phase (DIS), der lamellaren Phase (L), der Gyroidstruktur (Q_{la3d}), der hexagonal gepackten Zylinder (H), der kubisch raumzentrierten Kugeln (Q_{lm3m}) und der dichtesten Kugelpackung (CPS) in Abhängigkeit vom Volumenbruch gegen das Produkt aus Wechselwirkungsparameter und Polymerisationsgrad gezeigt. Die Abbildung wurde von MATSEN und Bates^[150] mit Genehmigung von *American Chemical Society* (Copyright © 1996) übernommen.

3.2 Selbstanordnung von Blockcopolymeren in Lösung

Nachdem in den letzten Kapiteln ausführlich die Theorien zur Mikrophasenseparation in der *Bulkphase* dargestellt wurden, sollen in diesem Abschnitt kurz die fundamentalen Aspekte der Selbstanordnung von Blockcopolymeren in Lösung beleuchtet werden. Während bei der Mikrophasenseparation die entropischen und enthalpischen Wechselwirkungen der unterschiedlichen Blöcke für die Ausbildung verschiedenster Morphologien verantwortlich sind, entscheiden in Lösung die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den einzelnen Segmenten über die Selbstanordnung der Blockcopolymere. Die Gesetze der Mikrophasenseparation in der *Bulkphase* können somit auf Lösungen übertragen werden, mit dem Unterschied, dass es sich hierbei um ein ternäres System handelt. Im Allgemeinen können Diblockcopolymere aus zwei hydrophilen, löslich in polaren Lösungsmitteln, zwei hydrophoben, löslich in unpolaren Lösungsmitteln, oder aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Segment, was auch als amphiphiles Blockcopolymer bezeichnet wird, aufgebaut sein.^[152-154] Wird nun ein Blockcopolymer in ein Lösungsmittel eingebracht, welches selektiv nur einen der beiden Blöcke löst, so kommt es zur Selbstanordnung in Lösung. Die theoretischen Aspekte dieses Prozesses werden nachfolgend am Beispiel eines amphiphilen Blockcopolymers in Wasser beschrieben, wobei diese Konzepte analog auch auf organische Lösungsmittel übertragen werden können, solange der eine Block in diesem löslich und der andere unlöslich ist.^[152-153, 155] Der einzige Unterschied zwischen Wasser und einem organischen Lösungsmittel ist die freie Energie, da die Selbstanordnung in Wasser ein endothermer und somit ein

entropischer Prozess ist, wohingegen die Selbstanordnung in organischen Lösungsmitteln Enthalpie-getrieben ist und somit exotherm verläuft.^[152-153, 155]

In der Regel ordnen sich amphiphile Blockcopolymere bis zu der kritischen Mizellenbildungskonzentration (CMC) in Lösung von selbst an, wohingegen unterhalb dieser Konzentration keine Mizellen mehr gebildet werden. Oberhalb dieses Punktes lagern sich die hydrophoben Segmente zusammen, da es entropisch günstiger ist als von Wasser umgeben zu sein. Dahingegen sind die hydrophilen Blöcke in Wasser gelöst, da der Gewinn an Enthalpie durch die Wechselwirkung mit Wasser größer ist als durch die Wechselwirkungen mit den gleichen Segmenten. Aufgrund dieses Zusammenspiels der enthalpischen und der entropischen Kräfte kommt es zur Selbstanordnung der Blockcopolymere in Lösung auf der Nanometerskala.^[152-153]

Die Geometrie der hierbei gebildeten Architekturen wird in Analogie zur Mikrophasenseparation zum einen von der Konzentration und zum anderen von den Volumenanteilen des hydrophilen und hydrophoben Segments beeinflusst. In Abhängigkeit von diesen Parametern krümmen sich die Blockcopolymere bei der Selbstanordnung in Lösung. Hierbei ist der resultierende Krümmungsradius entscheidend für die Strukturausbildung.^[152-153] Um diese Abhängigkeiten der gebildeten Strukturen besser quantifizieren zu können, wurde der dimensionslose Packungs-Parameter p , der das Verhältnis zwischen dem Volumen des hydrophoben Blocks und dem Volumen, welches das Blockcopolymer durch Selbstanordnung in Lösung einnimmt, bestimmt, wie folgt definiert:^[152-153]

$$p = \frac{v}{a_0 d} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

Hierbei sind v als das Volumen und d als die Länge des hydrophoben Blocks (hydrodynamischer Radius) definiert, wohingegen a_0 die Fläche des hydrophilen Blocks an der Grenzfläche angibt. Im Allgemeinen lassen sich anhand dieses Packungsparameters die Strukturen in Analogie zu der Mikrophasenseparation wie folgt einteilen:^[152-153]

- Sphärische Mizellen $\frac{1}{2} < p \leq 1$
- Zylindrische Mizellen $\frac{1}{3} < p \leq \frac{1}{2}$
- Lamellare Mizellen (Membrane) $p \leq \frac{1}{3}$

Hierbei bestehen sphärische und zylindrische Mizellen aus einem kollabierten Kern, welcher durch die hydrophoben Segmente gebildet wird, und einer gequollenen Korona, die aus den hydrophilen Blöcken aufgebaut ist. Im Gegensatz hierzu sind lamellare Mizellen aus zwei Monolagen von Blockcopolymeren aufgebaut, in der die hydrophilen und hydrophoben Segmente zu einer Art Sandwich-Komplex zusammengelagert werden, wie in **Abbildung 3-6** gezeigt.^[152-153] Neben diesen gezeigten klassischen Strukturen von Blockcopolymeren in

selektiven Lösungsmitteln ist auch die Existenz von deutlich komplexeren Strukturen gezeigt worden.^[152-153, 156-160] Da Mizellen ein dynamisches System sind und thermischen Fluktuationen unterliegen, sind sie in der Lage, ihre Form an die Gegebenheiten anzupassen. So können sich beispielsweise zylindrische Mizellen zur Stabilisierung mit ihren Enden aneinanderlagern und bilden dadurch wurmförmige Mizellen aus. In Analogie hierzu lagern sich lamellare Mizellen zur Verringerung der Kontakte zwischen den hydrophoben Segmenten und Wasser zu diskusförmigen Mizellen zusammen. Bei steigender molekularer Frustration lagern sich zylindrische Mizellen zu ringförmigen Strukturen zusammen und lamellare Mizellen bilden Hohlpartikel aus, die auch als Vesikel bezeichnet werden.^[152-153, 156-160]

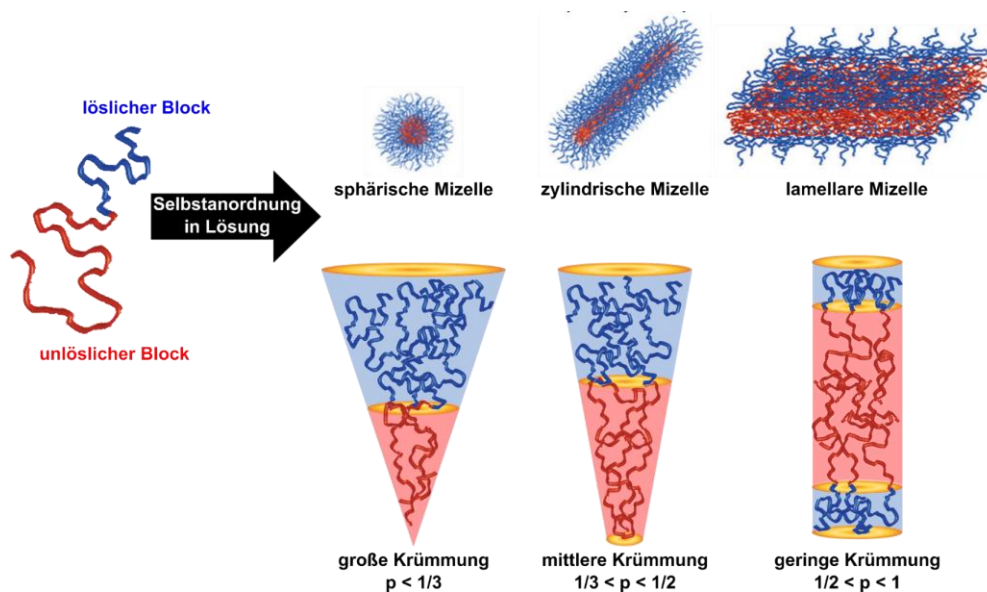


Abbildung 3-6: Mögliche Strukturen, die bei der Selbstanordnung von Blockcopolymeren in selektiven Lösungsmitteln von den resultierenden Mizellen gebildet werden können. Die Abbildung wurde von SMART *et al.*^[153] mit Genehmigung von Elsevier (Copyright © 2008) adaptiert.

In **Abbildung 3-7** sind exemplarisch Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM) von verschiedenen mizellaren Strukturen am Beispiel von Polystyrol-*b*-Polyacrylsäure (PS-*b*-PAA) Blockcopolymeren gezeigt.^[159] Für eine ausgiebigere theoretische Beschreibung der physikalischen Grundlagen sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen.^[155]

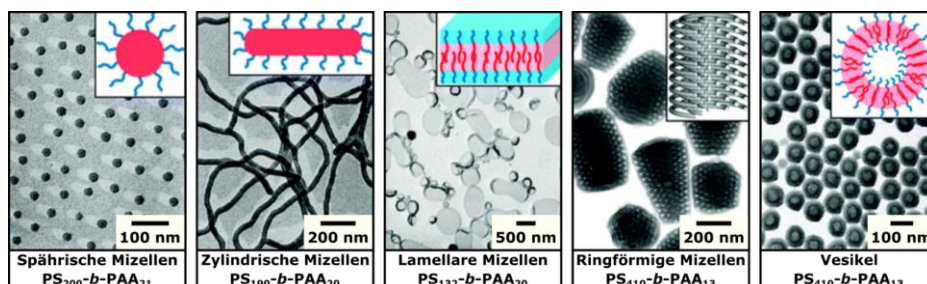


Abbildung 3-7: Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) Aufnahmen und die entsprechenden schematischen Illustrationen von verschiedenen mizellaren Strukturen, welche von Polystyrol-*b*-Polyacrylsäure (PS-*b*-PAA) Blockcopolymeren gebildet werden. Die Abbildung wurde von MAI und EISENBERG^[159] mit Genehmigung von The Royal Society of Chemistry (Copyright © 2012) adaptiert.

4 Funktionale Blockcopolymere in den Nanowissenschaften

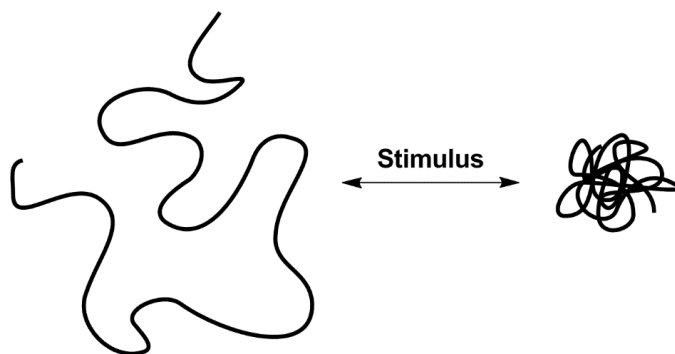
In den vorangegangenen Kapiteln wurde die Synthese sowie die intrinsische Eigenschaft von Blockcopolymeren zur Selbstanordnung in der *Bulkphase* und in Lösung diskutiert. Nunmehr steht in diesem Abschnitt die Funktionalität sowie die daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten von Blockcopolymeren im Vordergrund. Der einfachste Anwendungsbereich von Polymer-basierten Materialien zielt hierbei auf den Einsatz als Werkstoff ab. Solche polymeren Werkstoffe definieren sich anhand ihrer mechanischen Eigenschaften und entfalten ihre Wirkung als *Bulk-Material*, wie z.B. Polyethylen, welches als Plastiktüte zum Einsatz kommt. Ein anderes Beispiel sind thermoplastische Elastomere, die zur Formstabilität beitragen.^[30] Im Gegensatz zu diesen Materialien zeichnen sich funktionale Polymere durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften aus und finden als Wirk- oder Effektstoffe Anwendung. In diesem Zusammenhang entfalten sie zumeist bereits in kleinsten Mengen ihre Wirkung.^[161] Zahlreiche solcher funktionalen Polymere finden bereits in unserem alltäglichen Leben Anwendung, wie beispielsweise als Filmbildner in Kosmetika, zur Absorption in Pharmazeutika, als Schutz in Nahrungsmitteln und Hygieneartikeln oder zum Dispergieren in Waschmitteln. Des Weiteren werden diese Polymere auch als Flockungsmittel bei der Papierherstellung, als Betonflussmittel in der Bauindustrie oder als Superabsorber in Windeln eingesetzt. Werden Oberflächen mit derart funktionalen Polymeren beschichtet, so können diese das Adhäsionsverhalten oder auch die Beständigkeit dieses Materials unter Erhalt seiner mechanischen Eigenschaften entscheidend beeinflussen.^[161]

Zu der Klasse der funktionalen Polymere lassen sich sowohl präkeramische als auch *Stimulus-responsive* Polymere zählen, wobei letztere ihre Eigenschaften durch das Einwirken von äußeren Reizen schalten können.^[162-166] Bei einem Blick in die Natur lässt sich feststellen, dass die Anpassung und das gezielte Steuern von Eigenschaften als Reaktion auf Änderungen in der Umgebung hier allgegenwärtig ist.^[9-11] Besonders beeindruckend sind hierfür beispielhaft die Zellen unseres Körpers genannt, in denen täglich unzählige Anpassungen an äußere Reize stattfinden, die es uns so ermöglichen, überhaupt lebensfähig zu sein. Generell zeigen biologische Systeme in beeindruckender Art und Weise wie eine Anpassung an den Wandel äußerer Gegebenheiten durch eine Änderung von Form, Farbe oder Bewegung erfolgt. Beispiele hierfür sind zum einen die Sonnenblume, welche ihre Blüte stets nach der Sonne ausrichtet, Tintenfische und Chamäleons, die ihre Farbe an die Umgebung anpassen können oder die Samenschuppen von Kiefernzapfen, die sich in Abhängigkeit der Feuchtigkeit öffnen und schließen.^[9-11, 167-169] Zwar ist es heutzutage bei weitem noch nicht möglich, die komplexen Vorgänge, wie sie im Inneren einer Zelle adaptiv ablaufen, nachzuahmen, aber dennoch eröffnen sich vielseitige Anwendungsgebiete durch die Kombination von funktionalen

Blockcopolymeren und ihrer Selbstanordnung in der *Bulkphase* und in Lösung. Hierzu werden im Folgenden Beispiele für *Stimulus-responsive* Polymere vorgestellt und anschließend deren Anwendungen als Blockcopolymere gezeigt.

4.1 Stimulus-responsive Polymere

Stimulus-responsive Polymere stellen eine Klasse *smarter* Materialien dar, zu denen in den letzten Jahrzehnten intensiv geforscht wurde und die inzwischen aus unserem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind. Im Allgemeinen reagieren solche Polymere durch das Anlegen von äußeren Reizen mit einer Änderung ihrer Kettenkonformation, wodurch mikro- und makroskopische Eigenschaften reversibel geschaltet werden können.^[170-171] Hierbei ändern sich beispielsweise das Quellverhalten, die Löslichkeit oder auch die Strukturen von Mizellen oder die Morphologie von Blockcopolymeren. Als äußere Reize, sogenannte *Stimuli*, wirken sich bereits kleinste Änderungen in der Temperatur, dem pH-Wert, der Ionenstärke und dem Lösungsmittel sowie die Bestrahlung mit Licht, mechanischer Stress, der Einsatz von Reduktions-Oxidations-Reagenzien oder das Anlegen von elektrischen und magnetischen Feldern drastisch auf diese Art von Polymeren aus.^[50, 162-164, 170-182] In der Regel finden die meisten *Stimuli* nur in Lösung ihre Anwendbarkeit, wobei das Polymere normalerweise in Form eines Gaußknäuels gelöst vorliegt. Wie in **Schema 4-1** gezeigt, führen bereits kleinste Änderungen in der Umgebung dazu, dass sich das Knäuel aufweitet oder kollabiert, wobei dieser Prozess meist reversibel geschaltet werden kann.^[170-171] Dieser Prozess kann zumeist auf Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel, der Injektion von Ladungen oder auf chemische Reaktionen zurückgeführt werden. Die Konformationsänderung der *Stimulus-responsiven* Einheiten wird hierbei auf das gesamte System übertragen und resultiert in einer Änderung des hydrodynamischen Volumens von linearen, verzweigten oder vernetzten Polymeren.^[170-171]



Schema 4-1: Darstellung der reversiblen Konformationsänderung einer *Stimulus-responsiven* Polymerkette in Lösung bei Einwirken eines äußeren Reizes.

Generell lassen sich schaltbare Polymere nach der Art des äußeren Reizes in die drei folgenden Klassen einteilen: a) biologische *Stimuli* wie Glucose oder Enzyme, b) physikalische *Stimuli* zu denen Temperatur, Licht, mechanischer Stress, elektrische und magnetische Felder zählen und c) chemische *Stimuli* die den pH-Wert, die Ionenstärke, Reduktions-Oxidations-Reagenzien und das Lösungsmittel beinhalten.^[50, 162-164, 170-182] Darüber hinaus existieren auch *multi-stimuli-responsive* Polymere, welche gleichzeitig auf verschiedene Reize reagieren können. Ein Beispiel hierfür ist *N,N'*-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), welches sowohl pH- als auch Temperatur-responsiv ist.^[172] In **Abbildung 4-1** sind weitere Beispiele für Polymere gezeigt, die durch physikalische und chemische Reize geschaltet werden können und auf die im Weiteren näher eingegangen wird.^[50, 162-164, 170-182]

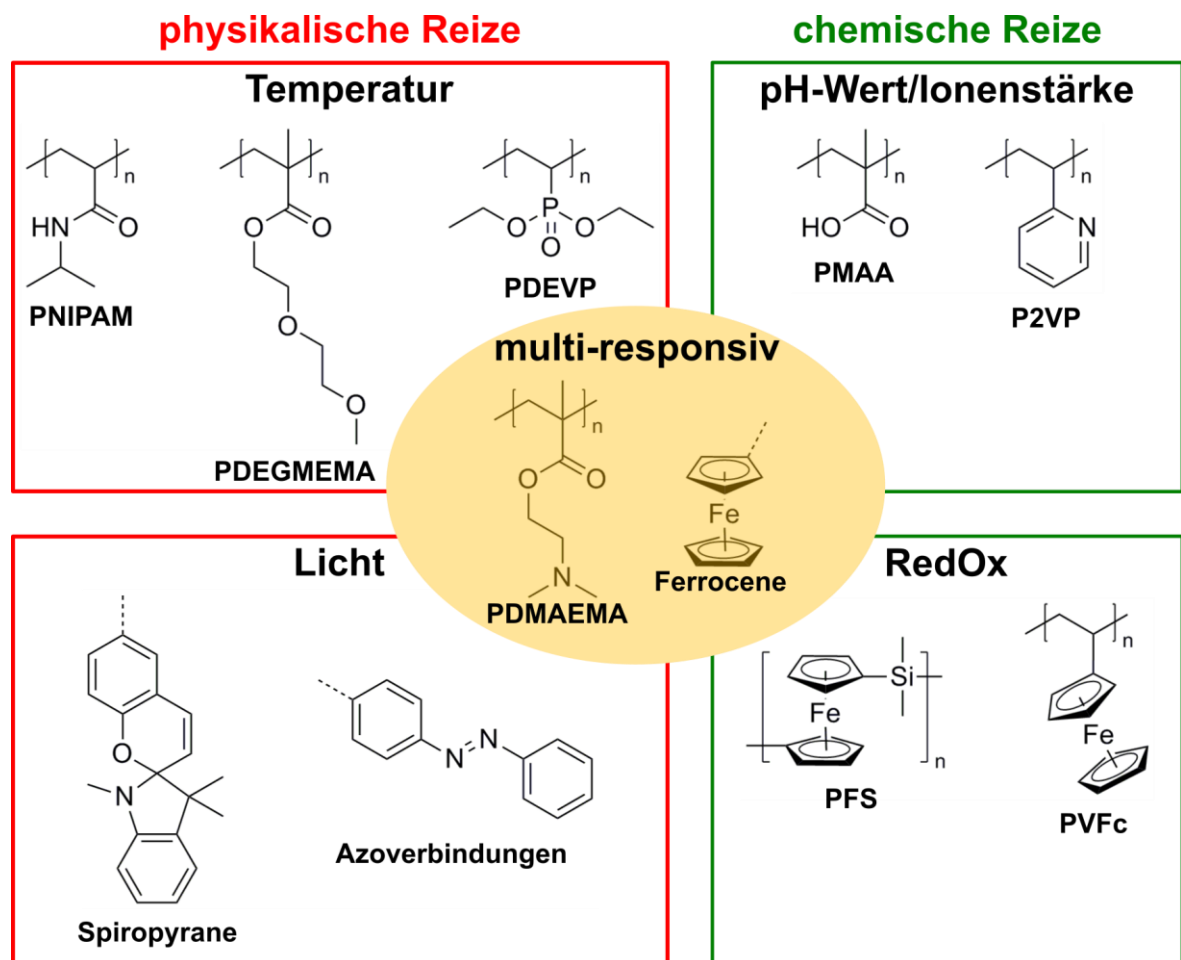
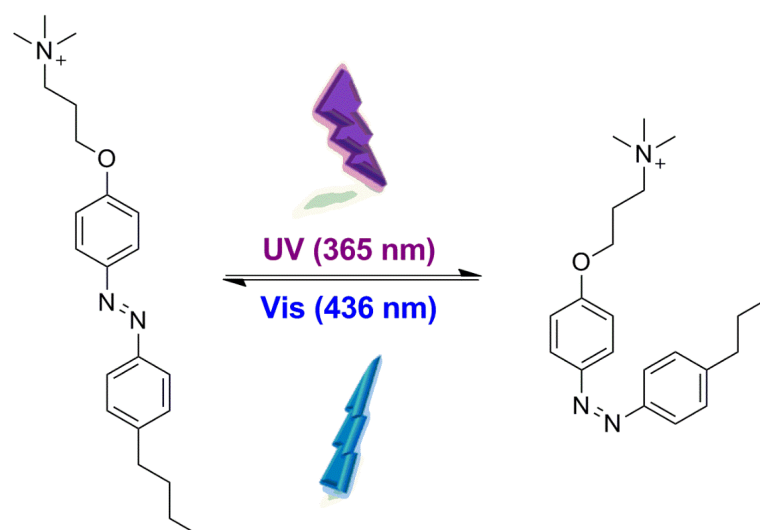


Abbildung 4-1: Beispiele für *Stimulus-responsive* Polymere (links oben: die thermo-responsiven Polymere Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM), Poly(diethylenglycolmethylethermethacrylat) (PDEGMEMA) und Poly(diethylvinylphosphonat) (PDEVp); rechts oben: die pH-responsiven Polymere Polymethacrylsäure (PMAA) und Poly(2-vinylpyridin) (P2VP); links unten: licht-responsive Strukturen; rechts unten: die redox-responsiven Polymere Polyvinylferrocen (PVFc) und Poly(dimethylsilaferrocenophan) (PFS); Mitte: die multi-responsiven Polymere Poly(dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) und Polyferrocene).^[50, 162-164, 170-182]

Die Temperatur ist einer der meistgenutzten externen Reize, um die Löslichkeit eines Polymers reversibel schalten zu können. Diese thermo-responsiven Polymere zeichnen sich alle durch

eine untere (*lower critical solution temperature* (LCST)) oder eine obere kritische Lösungstemperatur (*upper critical solution temperature* (UCST)) aus.^[174] Besitzt ein Polymer eine LCST, so geht es beim Erwärmen vom gelösten in den kollabierten Zustand über, so dass aus einem homogenen einphasigen ein heterogenes zweiphasiges System entsteht.^[174] Im Falle einer UCST tritt hingegen der entgegengesetzte Fall ein, so dass ein zweiphasiges System beim Erwärmen in einphasiges System übergeht.^[174] Aufgrund ihrer physiologischen Relevanz sind insbesondere thermo-responsive Polymere mit einer LCST in Wasser wie beispielsweise Poly-(*N,N'*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA), Poly(diethylenglycolmethylether-methacrylat) (PDEGMEME) oder Poly(diethylvinylphosphonat) (PDEVVP) sehr gut untersucht.^[164, 172, 174, 183-184] Die beiden bekanntesten Vertreter dieser Klasse sind Polyethylenglycol (PEG) und Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM), welches eine LCST von 32°C aufweist.^[164, 172, 174, 183-184] Bei niedrigen Temperaturen liegen diese Polymere als gelöstes Knäuel vor, da die enthalpischen Wechselwirkungen durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen und den polaren Gruppen überwiegen. Bei steigender Temperatur werden diese Wasserstoffbrückenbindungen allerdings aufgebrochen, sodass die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen dem Polymerrückgrat und den Wassermolekülen überwiegen.^[164, 172, 174, 183-184] Aufgrund dessen kollabieren die Polymerketten und es bildet sich ein zweiphasiges System aus. Darüber hinaus kann die LCST durch den Zusatz von Comonomeren oder die Architektur gezielt eingestellt werden, da diese empfindlich von der chemischen Umgebung abhängt.

Ein weiterer physikalischer Reiz ist neben der Temperatur die Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge, wodurch es zur Änderung einiger Eigenschaften im Polymer kommt. Typischerweise resultieren diese aus strukturellen Veränderungen der funktionalen Gruppen durch Isomerisierung oder Umlagerungsreaktionen, wie beispielsweise bei Spiropyran- oder Azobenzol-Derivaten.^[185-188] Azobenzol-haltige Verbindungen können durch UV-Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 365 nm unter Änderung der elektronischen Struktur, der Form und Polarität vom *trans*- in das kinetisch ungünstigere *cis*-Isomer überführt werden (**Schema 4-2**).^[185] So besitzt das *trans*-Isomer zum Beispiel ein geringeres Dipolmoment, wohingegen das *cis*-Isomer eine deutlich größere Polarität aufweist und ein höheres Dipolmoment besitzt. Durch Bestrahlung mit Licht bei einer Wellenlänge von 436 nm kann diese Isomerisierung wieder rückgängig gemacht werden, sodass ein reversibles Licht-responsives Verhalten vorliegt.^[185]

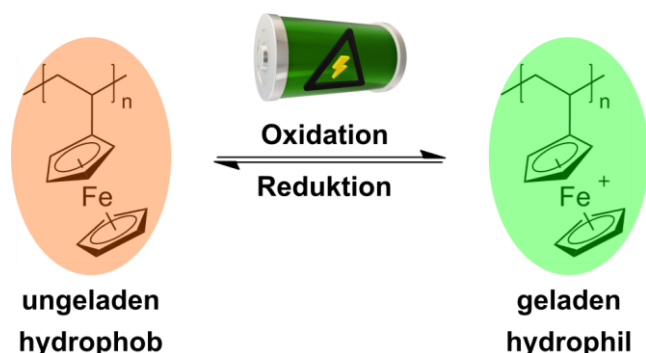


Schema 4-2: Darstellung der photoinduzierten *cis-trans*-Isomerisierung eines Azobenzol-haltigen Tensids.^[185]

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen physikalischen Reizen zählen der pH-Wert und die Ionenstärke bzw. die Salzkonzentration zu den chemischen *Stimuli*. Diese bewirken bei Polyelektrolyten, welche sich in Polysäuren wie Polymethacrylsäure (PMAA) und Polybasen wie Poly(2-vinylpyridin) (P2VP) gliedern lassen, eine starke Polaritätsänderung.^[164, 173, 180, 189] Diese macht sich wiederum in der Löslichkeit dieser Polymere in Wasser bemerkbar, da sie im neutralen Zustand relativ hydrophob sind und erst durch das Einbringen von Ladungen wasserlöslich werden. Liegen diese geladenen Polyelektrolyte in Wasser vor, so werden die Ionen solvatisiert und aufgrund des entstehenden Ionen-Konzentrations-Gradienten baut sich ein osmotischer Druck auf, der für das starke Quellen dieser Polymere verantwortlich ist.^[164, 173, 180, 189] Hierbei können sich die Gegenionen bis zum sogenannten Debye-Radius von dem Polyelektrolyten distanzieren, weshalb es aufgrund der gleichnamigen Ladungen zu Coulomb'schen-Abstoßungen kommt. Dieser Effekt führt zu einer Streckung der Ketten, welche von einem Knäuel in eine Stäbchenform übergehen.^[164, 173, 180, 189] Durch das Einstellen der Ionenstärke kann das Quellverhalten von Polyelektrolyten reguliert werden, wobei das Polymer mit steigender Salzkonzentration immer weiter kollabiert. Ein solches Verhalten von Polysäuren und Polybasen wird allgemein auch als Polyelektrolyt-Effekt bezeichnet.^[164, 173, 180]

Zudem haben Reduktions-Oxidations-responsive Polymere auf dem Gebiet funktionaler Materialien eine hohe Relevanz inne. Sie lassen sich sowohl durch chemische als auch durch physikalische äußere Reize schalten. Ein Beispiel hierfür sind Thiol-haltige Polymere, welche durch Oxidation Disulfidbrücken ausbilden können und somit zu einer Vernetzung der Makromoleküle führen.^[190] Dieser reversibel schaltbare Reduktions-Oxidations-Prozess zur Umwandlung von Thiolen in Disulfide spielt insbesondere in vielen biologischen Systemen eine entscheidende Rolle. Aufgrund ihrer einzigartigen Reduktions-Oxidations-, mechanischen,

halbleitenden, magnetischen sowie optoelektronischen und katalytischen Eigenschaften finden häufig Ferrocen-haltige Polymere in der Nanowissenschaft Anwendung.^[191-195] Hierbei kann die ungeladene hydrophobe Ferrocen-Einheit mittels Oxidation in das positiv geladene hydrophile Ferrocenium-Ion überführt werden, wie es nachfolgend in **Schema 4-3** gezeigt ist.^[50, 196]



Schema 4-3: Reversible Reduktions-Oxidations-Reaktion von Ferrocen zum Ferrocenium-Ion, was exemplarisch anhand von Polyvinylferrocen gezeigt ist.

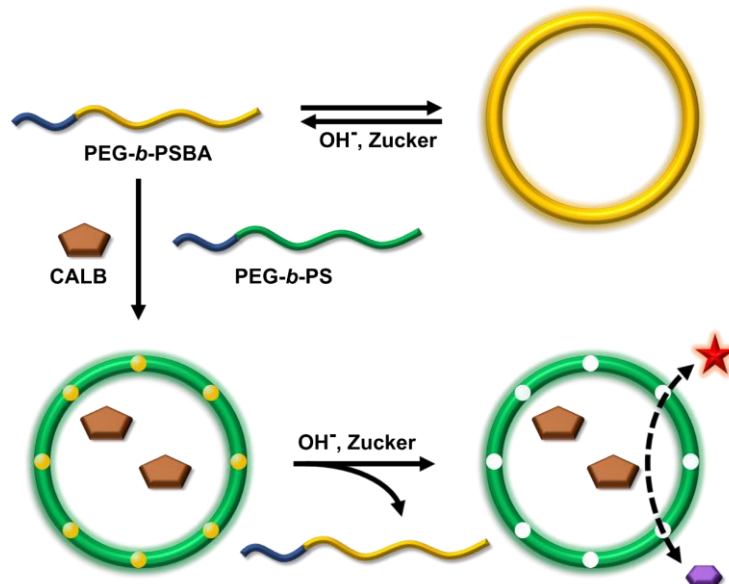
Durch die Generierung eines Polyelektrolyten mittels Oxidation können also in Ferrocen-haltigen Polymeren gezielt das Quellverhalten sowie die Polarität und die Löslichkeit in organischen und wässrigen Medien meist reversibel geschaltet werden.^[179, 197-199] Ein großer Vorteil des Reduktions-Oxidations-Paares Ferrocen/Ferrocenium liegt in seiner sehr schnellen und reversiblen Schaltung, weshalb Ferrocen-haltige Polymere Anwendung in Biosensoren, selbstheilenden Materialien, in der Katalyse oder im biomedizinischen Bereich finden.^[200-203] Darüber hinaus können solche Polymere bei der Immobilisierung auf Oberflächen oder in Poren deren Quellverhalten und Polarität durch Reduktions-Oxidations-Reaktionen schalten.^[204-207]

4.2 Anwendungen von funktionalen Blockcopolymeren

Wie in den vorherigen Kapiteln ausführlich dargelegt wurde, gibt es eine Vielzahl an funktionalen Polymeren, die mithilfe geeigneter Synthese- und Postmodifizierungsstrategien den Aufbau maßgeschneiderter Blockcopolymerarchitekturen erlauben. Aufgrund der einzigartigen Eigenschaft von Blockcopolymeren zur Selbstanordnung in der *Bulkphase* und in Lösung kombiniert mit der Möglichkeit der Oberflächenimmobilisierung solcher Polymere oder dem Aufbau von Netzwerken sind die Anwendungsmöglichkeiten von solch *smarten* Materialien mannigfaltig.^[171] Der potentielle Anwendungsbereich von funktionalen Blockcopolymeren in der Nanowissenschaft steigt dabei stetig und umfasst heutzutage ein interdisziplinäres Feld aus Chemie, Physik und Biologie, ebenso wie die Materialwissenschaften und die Medizin.^[7, 25, 124, 163, 172, 208-211] Einige Beispiele hierfür sind der Einsatz in der Nanolithographie, in der Trenntechnologie zur Ionentrennung oder die Verwendung als Template sowie die Anwendung zur gezielten Wirkstofffreisetzung oder als photonische Materialien.^[7, 25, 124, 163, 172, 208-211]

Nachfolgend werden einige Anwendungen von funktionalen Blockcopolymeren sowohl in der *Bulkphase* als auch in Lösung an ausgewählten Beispielen näher erläutert.

Für eine Anwendung solcher Materialien im medizinischen Sektor oder in biologischen Systemen werden in der Regel amphiphile Blockcopolymer-Mizellen verwendet, da diese in wässrige Medien eingebracht werden müssen.^[172, 211] Ein Beispiel hierfür sind sogenannte Nanoreaktoren, die es ermöglichen, in ihrem Inneren Reaktionsbedingungen zu schaffen, welche sich stark von dem äußeren Medium unterscheiden.^[25] Hierdurch können katalytische Reaktionen auf der einen Seite vor äußeren Einflüssen, wie abbauenden Reagenzien geschützt werden und auf der anderen Seite kann zum Teil die Reaktionsgeschwindigkeit und die Selektivität gesteigert werden. So gelang es KIM *et al.* auf Basis von Blockcopolymer-Vesikeln Nanoreaktoren zu designen, die durch den Einschluss von *Candida Antarctica* Lipase (CALB) die hydrolytische Spaltung von Estern katalysieren.^[212] Hierzu bauten die Autoren gezielt Vesikel aus einem Gemisch von Poly(ethylenglycol-*b*-styrol) (PEG-*b*-PS) und Poly(ethylenglycol-*b*-styrolboronsäure) (PEG-*b*-PSBA) auf, wobei CALB im Inneren der Mizelle eingeschlossen ist. Durch den anschließenden Zusatz von Glucose und einer Erniedrigung des pH-Wertes konnten Poren in die Vesikel eingebracht werden, da PEG-*b*-PSBA unter diesen Bedingungen komplett wasserlöslich ist und aus der Mizellwand extrahiert wird. Durch die Poren gelangt nun der Ester in das Innere des Nanoreaktors, wird durch CALB enzymatisch gespalten und diffundiert durch die Poren wieder aus der Mizelle heraus (**Schema 4-4**).^[212]



Schema 4-4: Schematische Darstellung der Bildung eines Nanoreaktors basierend auf den Blockcopolymeren PEG-*b*-PSBA und PEG-*b*-PS. Durch das *Stimuli-responsive* Verhalten der Blockcopolymeren gegenüber Zuckermolekülen werden Nanoreaktoren mit einer permeablen Corona erhalten, so dass im Inneren des Reaktors enzymkatalysierte Reaktionen ablaufen können. In Anlehnung an die Literatur.^[212]

Darüber hinaus haben funktionale Blockcopolymere stets Einzug in den medizinischen Bereich zur gezielten Wirkstofffreisetzung als sogenannte *drug-delivery* Systeme erhalten. Ein Schwerpunkt liegt hierbei insbesondere in der Krebsforschung, um Antitumormedikamente selektiv *in vivo* in der Krebszelle zu platzieren.^[213] Mizellen auf Basis von Blockcopolymeren eignen sich hierzu in besonderem Maße, da gezeigt werden konnte, dass Tumorzellen eine deutlich höhere Permeabilität und Zurückhaltung gegenüber Makromolekülen im Vergleich zu niedermolekularen Verbindungen bieten, was auch unter dem Namen *enhanced permeability and retention effect* (EPR) bekannt ist.^[211, 214] In diesem Zusammenhang konnten NASONGKLA *et al.* die gezielte Freisetzung des Chemotherapeutikums Doxorubicin mittels Polyethylenglycol-*b*-poly(D,L-lactid) (PEG-*b*-PLA) Mizellen in Tumorzellen durch eine Änderung des pH-Wertes zeigen.^[215] Um die Selektivität der Mizellen für die Anbindung an eine Tumorzelle zu erhöhen, endfunktionalisierten sie das Blockcopolymer mit Liganden, die selektiv an Rezeptoren in der Zellwand binden. Ein weiteres Beispiel für medizinische Anwendungen von Blockcopolymeren ist die Verwendung von Poly(acrylsäure-*b*-styrol) (PAA-*b*-PS) Mizellen zum Transport von Silberionen. LI *et al.* konnten hierbei zeigen, dass durch den Einsatz von PAA-*b*-PS Mizellen, welche eine vernetzte Corona (*shell crosslinked knedel-like* (SCK)) aufweisen, in der Lage sind, Silber-Carben-Komplexe (SCC) im hydrophoben Kern der Mizelle einzuschließen oder geladene Silberionen in der Corona zu komplexieren.^[216] In Abhängigkeit vom pH-Wert können diese wieder freigesetzt werden und zeigen eine antimikrobielle Wirkung gegenüber bestimmten Bakterien (**Abbildung 4-2**).

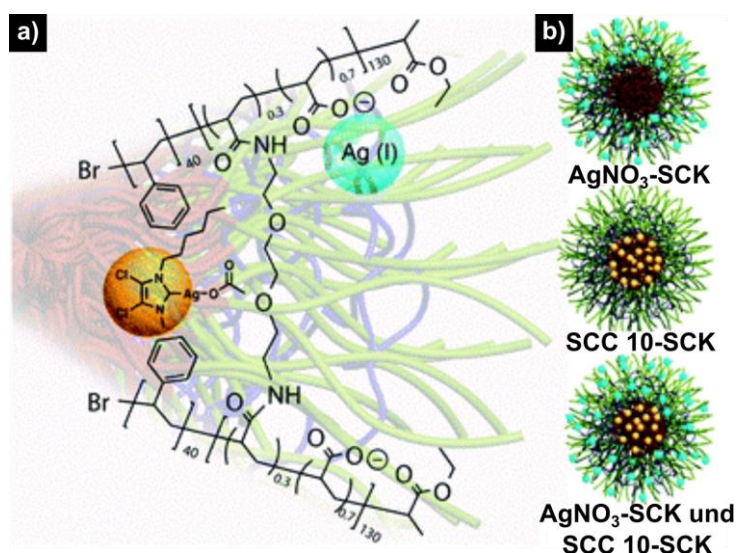


Abbildung 4-2: a) Schematische Darstellung der Einlagerung von SCC10 (gelb) und Silberionen (blau) in den Kern bzw. die Corona von vernetzten PAA-*b*-PS Mizellen (SCK). b) Darstellung von AgNO₃-SCK (oben), SCC10-SCK (Mitte) und AgNO₃-SCC10-SCK (unten) Mizellen. Die Abbildung wurde von HINDI *et al.*^[216] mit Genehmigung von *The Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2010) übernommen und bearbeitet.

Neben den bisher vorgestellten Anwendungen, die allesamt auf der Selbstorganisation von funktionalen Blockcopolymeren in Lösung basieren, finden diese *smarten* Materialien auch als *Bulk*-Materialien in der Nanowissenschaft Anwendung. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung als mesoporöse Membranen, die den Transport von Gasen, Flüssigkeiten oder Feststoffen bei osmotischen Prozessen, in der Dialyse oder der Filtration regulieren.^[25] Blockcopolymeren kommt heutzutage in der Membrantechnologie eine Schlüsselrolle zu, da sie eine große Bandbreite an verschiedensten Funktionalitäten aufweisen und vergleichsweise einfach über den sogenannten *self-assembly and non solvent-induced phase separation* (SNIPS) Prozess hergestellt werden können.^[25] Der Vorteil dieser Methode liegt darin begründet, dass asymmetrische Membranen bestehend aus einer geordneten dünnen mesoporösen Trennschicht und einer makroporösen Stützschrift erhalten werden. Am besten untersucht sind hierbei Membranen auf der Basis von Poly(styrol-*b*-(4-vinylpyridin)) (PS-*b*-P4VP) Blockcopolymeren, wie es von ABETZ und WIESNER publiziert wurde (**Abbildung 4-3**).^[217-220] Einen weiteren vielversprechenden Ansatz liefern aktuelle Arbeiten zu Poly(styrol-*b*-(2-hydroxyethylmethacrylat) (PS-*b*-PHEMA) basierten Membranen, wobei die Funktionalisierung mit Ferroceneinheiten sowie deren Schaltbarkeit gezeigt werden konnte.^[221-222]

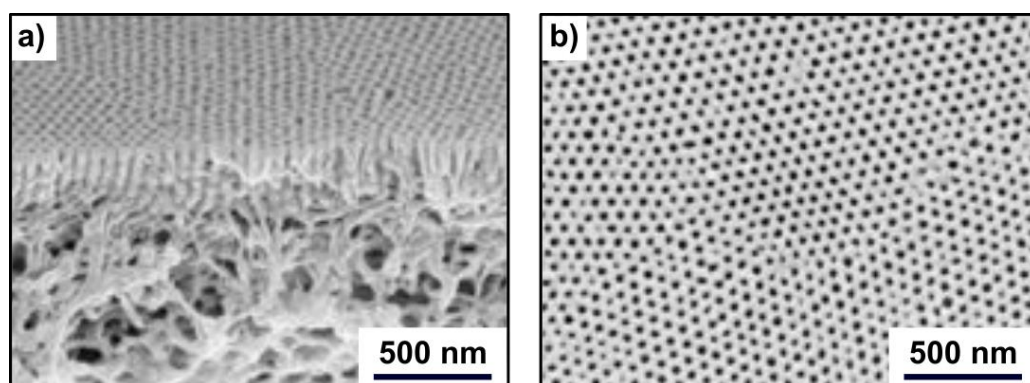


Abbildung 4-3: REM Aufnahmen einer asymmetrischen PS-*b*-P4VP Membran, welche mittels des SNIPS Prozesses hergestellt wurde. Gezeigt sind Aufnahmen der Bruchkante (a) und der Oberfläche (b). Die Abbildung wurde von PEINEMANN *et al.*^[218] mit Genehmigung von *Springer Nature* (Copyright © 2007) übernommen und bearbeitet.

Ein weiteres vielversprechendes Anwendungsgebiet weicher Materie, auf dem in den letzten Jahren intensiv geforscht wurde, ist die Herstellung von Blockcopolymer-basierten photonischen Materialien. Diese zeichnen sich durch ihre Fähigkeit aus, Licht leiten und reflektieren zu können, weshalb man sich von ihnen zukünftig den Einsatz in optoelektronischen Lasern, photonischen Pigmenten, Displays oder auch in reflektierenden Beschichtungen erhofft.^[25] Erste Arbeiten auf diesem Gebiet stammen insbesondere von der THOMAS Gruppe, welche die Herstellung von photonischen Gelen auf Basis von Polystyrol-*b*-Poly(2-vinylpyridin) (PS-*b*-P2VP) zeigen konnte.^[223] Hierzu wurden

Lamellen-bildende PS-*b*-P2VP Blockcopolymeren auf ein Glassubstrat aufgebracht und die P2VP-Segmente anschließend durch die Zugabe von Bromethan und Dibromethan sowohl quaternisiert als auch vernetzt.^[223] Durch das Vorliegen eines Polyelektrolyten quellen die P2VP-Domänen nun beim Kontakt mit Wasser so stark an, dass sie in der Lage sind, Licht bestimmter Wellenlänge zu reflektieren (**Abbildung 4-4**).^[223] Durch die Einstellung der Ionenstärke über die Zugabe von Salzen ist es zudem möglich, die photonischen Eigenschaften dieses Gels gezielt zu schalten.

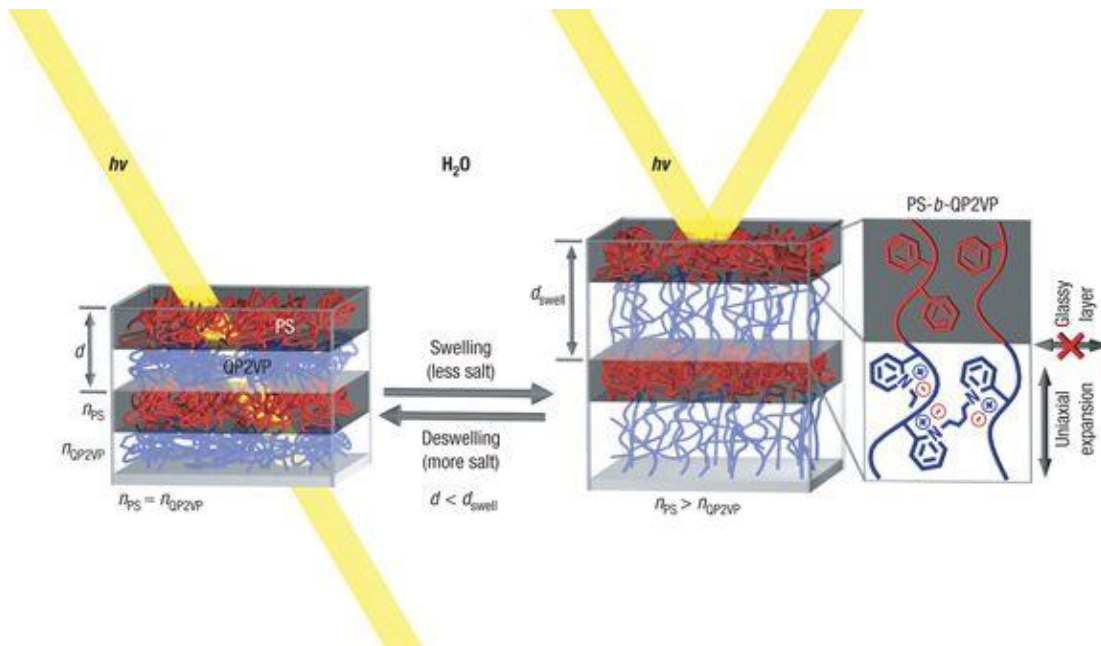


Abbildung 4-4: Schematische Illustration eines PS-*b*-P2VP basierten photonischen Gels sowie die Schaltbarkeit der Reflexionsfarbe in Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Die Abbildung wurde von KANG *et al.*^[223] mit Genehmigung von *Springer Nature* (Copyright © 2007) übernommen.

5 Wechselwirkung von Licht mit weicher Materie

In gleicher Weise wie die im vorherigen Kapitel beschriebenen *Stimuli-responsiven* Polymere mit Eigenschaftsänderungen auf Modifizierungen in ihrer Umgebung reagieren, wird auch der menschliche Körper täglich mit vielen Reizen stimuliert. Diese Reize nehmen wir dabei durch unsere fünf Sinnesorgane in Form von Riechen, Schmecken, Tasten, Hören oder Sehen wahr und übertragen diese Informationen über elektrische Signale an das zentrale Nervensystem. Das Auge ist hierbei das Sinnesorgan, mit dem wir sehen können und Licht der entsprechende Stimulus, auf den unser Auge reagiert. Aufgrund der schnellen Ausbreitungsgeschwindigkeit sowie hohen Bandbreite ist Licht nicht nur der perfekte Reiz für unsere Augen, sondern auch bestens für die Datenübertragung geeignet.^[3-4] Wie bereits einleitend geschildert, werden allerdings für eine Datenverarbeitung mittels Licht als Informationsträger rein optisch integrierte Schaltungen benötigt, mit denen es möglich ist, die Ausbreitung des Lichts gezielt zu steuern.^[3-4] Der Schlüssel hierzu liegt in der Entwicklung von photonischen Kristallen, weshalb diese Gegenstand intensiver Forschungen in der Wissenschaft sind.^[3-4, 6-8] Diese Materialien sind aufgrund ihrer Struktur dazu befähigt, sichtbares Licht zu reflektieren. Daher verspricht man sich von ihnen zukünftig Anwendungen in Bereichen der Sensorik, der Displaytechnologie oder in der Optoelektronik sowie als farbige Beschichtungen oder als Sicherheitsmerkmale.^[20, 224]

Dieses Prinzip der Lichtreflexion an periodischen Mikro- und Nanostrukturen zur Farbgebung ist in der Natur bereits seit Millionen von Jahren fest verankert. Diese Strukturfarben kommen beispielsweise in Mineralien, Pflanzen, Fischen, Insekten, Vögeln oder auch in Muscheln vor.^[9-11, 225-226] Weitere Beispiele für Strukturfarben in der Natur sind das Chamäleon und der Oktopus, die zusätzlich in der Lage sind, die Farbe ihrer Haut an die Umgebung anzupassen, um sich beispielsweise zu tarnen oder die Paarungsbereitschaft zu signalisieren.^[208] Da Strukturfarben durch die Reflexion von Licht hervorgerufen werden, können sie im Gegensatz zu üblichen Farbstoffen oder Pigmentfarben nicht ausbleichen und sind somit deutlich beständiger.^[9-11] Ausgehend von diesem Konzept versucht der Mensch heutzutage, die Natur zu imitieren und somit bio-inspirierte Materialien, wie künstliche, photonische Materialien, zu designen. Um diesem Trend Rechnung zu tragen, werden in diesem Kapitel zuerst die Konzepte der Natur und anschließend die theoretischen Grundlagen photonischer Materialien erläutert, bevor abschließend diese Konzepte auf Blockcopolymere übertragen und aktuelle Entwicklungen in der Wissenschaft aufgezeigt werden.

5.1 Strukturfarben in der Natur

Die vielen schillernden und lebhaften Farben sowie die brillante Farbvielfalt, wie sie in der Natur vorkommen, hat die Menschheit in ihrer Geschichte schon immer fasziniert. Dabei beruht die Farbgebung in der Natur hauptsächlich auf dem Vorhandensein von Pigmenten und Farbstoffen oder dem Auftreten von Strukturfarben. Letztere entstehen durch die Wechselwirkung von Licht an periodischen Strukturen, wie sie in der Haut von vielen Tieren oder der Oberfläche von Pflanzen und Mineralien in der Natur vorkommen.^[9-11, 225, 227-229] Entscheidend ist hierbei nicht, aus welchem Material diese Strukturen aufgebaut sind, sondern lediglich, dass die periodischen Strukturen in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge des Lichts liegt und ein Brechungsindexkontrast vorhanden ist.^[9-11, 227-229] Diese Strukturfarben beruhen im Gegensatz zu Pigmenten oder Farbstoffen nicht auf der Absorption, sondern der Reflexion von Licht. Folglich sind dies die lebhaftesten und hellsten Farben, wie sie in der Natur vorkommen. In den letzten knapp 4 Milliarden Jahren hat die Natur die verschiedensten ein-, zwei- und dreidimensionalen photonischen Strukturen hervorgebracht, welche in der Lage sind, durch die Reflexion von Licht Strukturfarben zu erzeugen.^[9-11, 227-229] Einige Beispiele hierfür sind Mineralien, Meeresbewohner, Insekten, Vögel aber auch bestimmte Pflanzen, wie in **Abbildung 5-1** gezeigt.^[10, 227-228, 230]

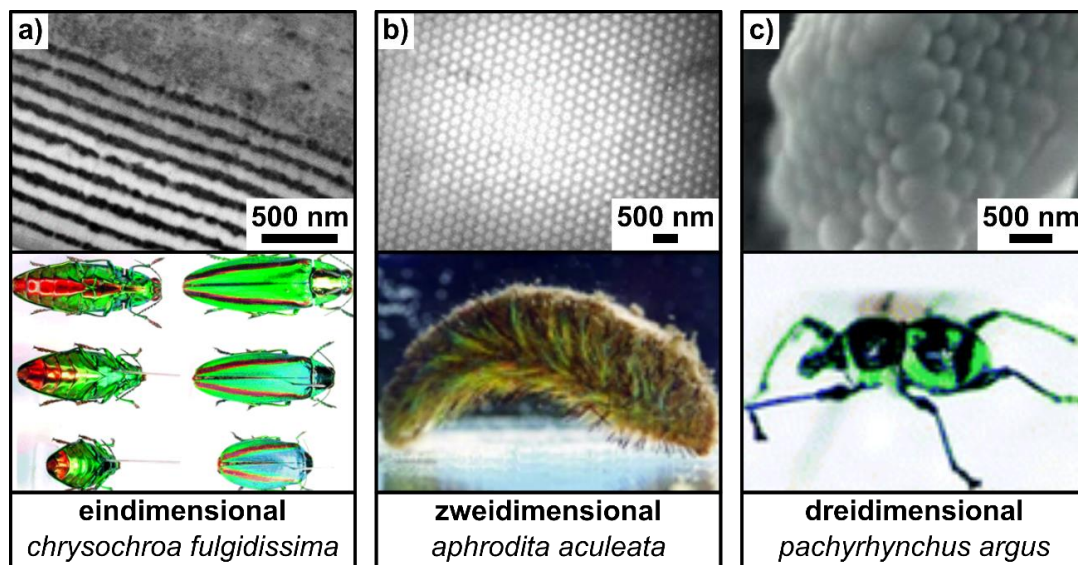


Abbildung 5-1: Fotos (unten) und REM-Aufnahmen (oben) des Prachtkäfers *Chrysochroa fulgidissima* (a), der Seemaus *aphrodita aculeata* (b) und des Rüsselkäfers *pachyrhynchus argus* (c). Die Abbildung wurde von KINOSHITA *et al.*^[227], LU *et al.*^[228], PARKER *et al.*^[230] und ZHAO *et al.*^[10] mit Genehmigungen von John Wiley and Sons, Inc. (Copyright © 2005), IOP Publishing (Copyright © 2016), Springer Nature (Copyright © 2003) und The Royal Society of Chemistry (Copyright © 2012) übernommen und bearbeitet.

Die einfachste und zugleich am Häufigsten in der Natur anzutreffende Möglichkeit zur Generierung von Strukturfarben ist die Reflexion von Licht an periodischen eindimensionalen Strukturen auf der Nanometerskala, wie man sie beispielsweise im Panzer des japanischen

Prachtkäfers *Chrysochroa fulgidissima* (Abbildung 5-1a) vorfindet.^[10, 227] Dieser besteht aus neun alternierend angeordneten Schichten von Materialien mit hohem und niedrigem Brechungsindex. Dies ermöglicht eine Reflexion von einfallendem Licht an jeder Schicht und durch konstruktive Interferenz werden brillante Farben mit metallischem Glanz hervorgerufen.^[10, 227] Bedingt dadurch, dass diese Interferenz abhängig vom Einfallswinkel des Lichtes ist, ändert der Prachtkäfer je nach Betrachtungswinkel seine Farbe. Des Weiteren kommen solche eindimensionalen photonischen Strukturen beispielsweise auch bei Insekten, Vögeln, Fischen, Pflanzenblättern, Beeren oder auch in bestimmten Algen vor.^[9-11] Im Gegensatz zu diesen Strukturen findet man in der Natur nur sehr wenige Strukturfarben, die aus der Lichtreflexion an zweidimensionalen Strukturen resultieren. Hauptsächlich sind solche Strukturen in den Augen von nachtaktiven Insekten, wie Faltern oder Schmetterlingen zu finden und dienen hierbei als Antireflexionsschichten.^[9-11] Dennoch lassen sich einige Beispiele, wie die Kammqualle *Beroë cucumis* oder die Seemaus *Aphrodita aculeata*, in der Natur finden, deren Farben sich auf zweidimensionale photonische Strukturen zurückführen lassen.^[10-11, 228, 231-232] So bestehen beispielsweise die Borsten von Seemäusen (Abbildung 5-1b) aus einer hexagonal dichtesten Packung von tausenden Hohlzylindern mit einem Durchmesser von 230 nm. Aufgrund der longitudinalen Anordnung dieser Zylinder kommt es bei einem seitlichen Lichteinfall auf diese Borsten zur Reflexion und somit zur Ausbildung einer Strukturfarbe.^[10-11, 228, 231] Darüber hinaus existieren auch dreidimensionale photonische Strukturen auf der Nanometerskala in der Tierwelt, wie beispielsweise im Rüsselkäfer *Pachyrhynchus argus* (Abbildung 5-1c).^[10, 228, 230, 233] Hierbei wird die Cyanfarbe des Körpers durch die Reflexion von Licht an einer dichtesten Packung aus Kugeln hervorgerufen. Das wahrscheinlich bekannteste Beispiel für ein dreidimensionales photonisches Material aus der Natur ist der Opaledelstein (Abbildung 5-2a).^[234-235] 1964 konnte SANDERS aufzeigen, dass dieser Edelstein aus einer dichtesten Kugelpackung von monodispersen Siliciumdioxid-Partikeln mit Durchmessern von 150-350 nm besteht.^[236-237] Aufgrund ihrer polykristallinen Struktur, in der die einzelnen Kristalle zu verschiedenen Raumrichtungen ausgerichtet sind, wird Licht jeglicher Wellenlänge reflektiert und der Opal schillert in allen Farben.^[234-235]

Neben den bereits aufgezeigten klassischen Strukturen gibt es in der Natur auch deutlich komplexere Anordnungen, an denen Licht reflektiert oder gezielt gestreut werden kann. Ein Beispiel hierfür ist die Marmorbeere *Pilla condensata*, die ihren blauen metallischen Glanz einer helikoidalen Anordnung von Cellulose-Mikrofibrillen-Schichten zu verdanken hat (Abbildung 5-2b).^[11, 238] Da sich die Gangart der helikoidalen Anordnung von Zelle zu Zelle unterscheidet, ist diese Frucht dazu in der Lage, polarisiertes Licht zu reflektieren. Ein weiteres faszinierendes Beispiel für solche komplexe Strukturen sind die Flügel des

Morpho-Schmetterlings (Abbildung 5-2c).^[9-10, 227, 239-242] Diese bestehen aus alternierenden Schichten von Luft und Chitin, wobei diese aus einer baumartigen Struktur von Chitin-Lamellen und Luft bestehen. An dieser komplexen Anordnung wird einfallendes Licht diffus gestreut, wodurch eine einheitliche blaue Strukturfarbe hervorgerufen wird.^[9-10, 227, 239-242]

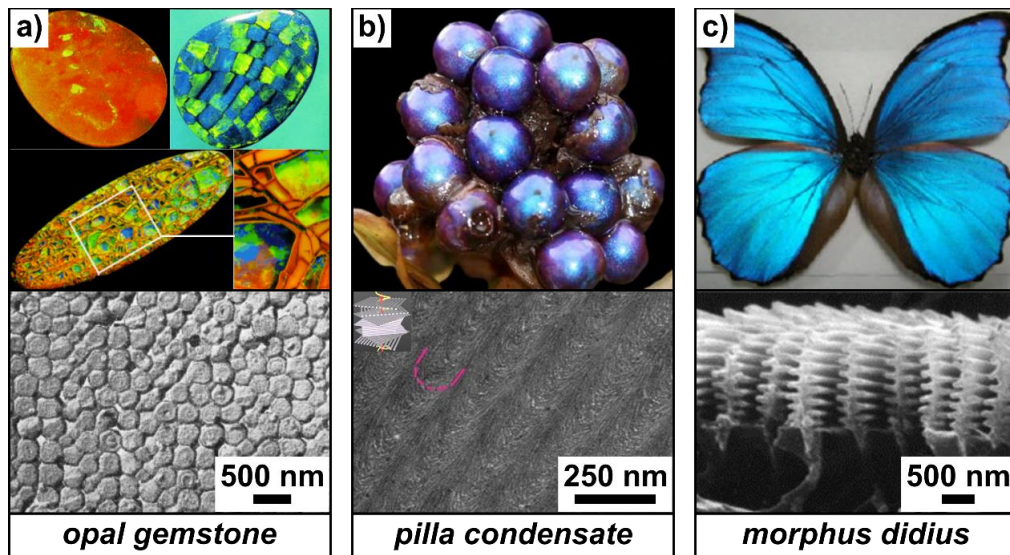


Abbildung 5-2: Fotos (oben) und REM-Aufnahmen (unten) von Opal-Edelsteinen (a), der Marmorbeere *pilla condensate* (b) und des Schmetterlings *morphus didius* (c). Die Abbildung wurde von MARLOW *et al.*^[235], VIGNOLINI *et al.*^[238], KINOSHITA *et al.*^[227], KANG *et al.*^[239] und SANDERS^[237] mit Genehmigungen von John Wiley and Sons, Inc. (Copyright © 2009, 2005), National Academy of Science (Copyright © 2012), Elsevier (Copyright © 2010) und Springer Nature (Copyright © 1964) adaptiert.

Darüber hinaus existieren in der Natur auch viele Beispiele für das gezielte Schalten von Reflexionsfarben. Neben den bereits genannten Oktopussen oder Chamäleons zählen hierzu auch bestimmte Fische oder Käfer.^[9-10] Diese sind in der Lage, ihre photonischen Strukturen durch körpereigene Flüssigkeiten oder das Einwirken von Wasser zu quellen, was sich in einem Farbwechsel der Schuppen oder des Panzers widerspiegelt.

5.2 Photonischer Kristall

Wie im vorherigen Abschnitt geschildert, hat die Natur die verschiedensten Strukturen auf der Nanometerskala entwickelt, welche durch die Wechselwirkung und gezielte Reflexion von Licht ein enormes Spektrum an brillanten Strukturfarben erzeugen können. Die Grundlage für das Auftreten dieser Reflexionsfarben ist hierbei das Vorhandensein von Strukturen, die in der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge des Lichtes liegen, wie es beispielsweise bei photonischen Kristallen der Fall ist. Diese zeichnen sich durch eine räumlich periodische Variation der Dielektrizitätskonstante ϵ bzw. des Brechungsindex n im Material aus.^[1, 21-22, 243] Liegt hierbei die Periodizität des Brechungsindex in der gleichen Größenordnung, wie die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, so wird im photonischen Kristall ein Potential für Photonen

ausgebildet, in Analogie zu dem elektrischen Potential eines Atomgitters für Elektronen. Hierdurch wird einfallendes Licht an den Grenzflächen der dielektrischen Medien analog zur Röntgenstreuung an kristallinen Festkörpern gestreut und dies führt zur Ausbildung von verbotenen Bereichen für Photonen, den sogenannten photonischen Bandlücken.^[1] Somit kann die Ausbreitung von Licht in einem photonischen Kristall, genauso wie die Leitung von Elektronen in einem Halbleiter, gezielt beeinflusst und moduliert werden. Photonische Kristalle gelten deshalb als das optische Analogon zu elektrischen Halbleitern. Deshalb lassen sich die photonischen Eigenschaften in gleicher Weise, wie die elektrischen Eigenschaften in Halbleitern mithilfe von Bändermodellen beschreiben.^[1] Dem zur Folge kann sich Licht mit Frequenzen, die innerhalb dieser photonischen Bandlücke liegen, in einem photonischen Kristall in Abhängigkeit von der Dimensionalität der periodisch modulierten Dielektrika in bestimmte Raumrichtungen nicht ausbreiten. Somit sind solche Materialien in Abhängigkeit von der Dimensionalität dazu in der Lage, die Ausbreitung von Licht gezielt zu manipulieren oder durch das Einbringen von Fehlstellen entsprechend der Dotierung in elektrischen Halbleitern Licht gerichtet zu leiten.^[1] In Abhängigkeit von der Periodizität der Dielektrika in bestimmte Raumrichtungen lassen sich photonische Kristalle in ein-, zwei- und dreidimensionale Materialien (**Abbildung 5-3**) gliedern. Dies wurde bereits im vorherigen Kapitel für natürlich vorkommende Strukturfarben aufgezeigt.^[1, 21-22, 243] Hierbei werden ein- und zweidimensionale Materialien durch Schichtsysteme bzw. Säulen oder Kanäle aufgebaut, die allerdings nur sogenannte pseudo-Bandlücken aufweisen. Begründet liegt dies in der Beeinflussung der Lichtausbreitung in nur eine, beziehungsweise zwei Raumrichtungen. Für eine vollständige photonische Bandlücke, die eine Manipulation des Lichtes in jedwede Raumrichtung ermöglicht, werden hingegen dreidimensionale photonische Kristalle benötigt, die zumeist Strukturen wie Atom- oder Molekülkristalle aufweisen.^[1, 21-22, 243]

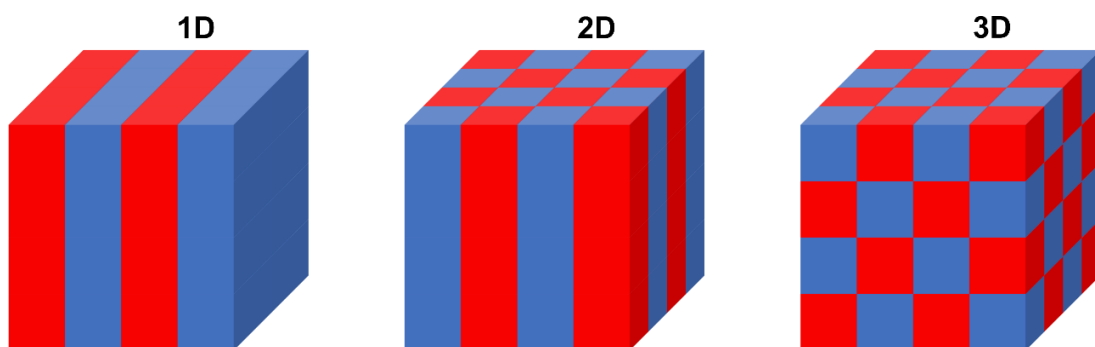


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung eines eindimensionalen (links), zweidimensionalen (Mitte) und dreidimensionalen (rechts) photonischen Kristalls.

Die einfachste Möglichkeit zur Realisierung eines photonischen Kristalls sind eindimensionale Strukturen, sogenannte Bragg-Reflektoren, die aus alternierenden Schichten von Dielektrika

mit verschiedenen Brechungsindices aufgebaut sind.^[22, 24] Die Reflexion von Licht mit einer bestimmten Wellenlänge und der damit verbundene Einsatz als dielektrischer Spiegel wurde bereits 1887 von LORD RAYLEIGH näher untersucht.^[1] Die ersten Arbeiten zu den grundlegenden Prinzipien von photonischen Kristallen wurden allerdings erst Ende des 20. Jahrhunderts durch SAJEEV JOHN und ELI YABLONOVITCH publiziert.^[244-245] JOHN studierte hierzu die Ausbreitung von Licht in ungeordneten Medien und argumentierte, dass durch das gezielte Einbringen von Fehlstellen in einen photonischen Kristall zunächst isolierte photonische Defektzustände durch *Anderson-Lokalisierung* geschaffen werden. Diese beschreibt die Unterdrückung der Diffusion in ungeordneten Medien, weshalb sich die isolierten Defektzustände mit steigender Unordnung zu einem Band zusammenlagern.^[244] YABLONOVITCH verfolgte hingegen einen anderen Ansatz und postulierte, dass die spontane Lichtemission von Atomen im angeregten Zustand unterdrückt werden könnte, wenn jene Atome in einem photonischen Kristall eingebracht werden und die freiwerdende Frequenz des Lichtes bei der spontanen Emission im Bereich der photonischen Bandlücke liegt.^[245] Laut seiner Theorie ist der angeregte Zustand im photonischen Kristall eingeschlossen und kann aufgrund der Bandlücke nicht zerfallen, wobei er darlegte, dass sich ein kubisch flächenzentriertes Gitter (*face centred cubic (fcc)*) am besten eignen würde.^[245] Nur kurze Zeit später konnten HO *et al.* allerdings durch die Simulation verschiedenster photonischer Bandstrukturen nachweisen, dass ein fcc-Gitter im Gegensatz zu einer Diamantstruktur keine vollständige Bandlücke besitzt.^[246] Aufbauend auf diesen Arbeiten gelang es YABLONOVITCH schlussendlich, im Jahre 1991 mit der Herstellung des *Yablonovites* erstmals einen dreidimensionalen photonischen Kristall mit einer vollständigen Bandlücke im Mikrowellenbereich zu entwickeln.^[247-249] Diese grundlegenden Erkenntnisse trieben die Entwicklung photonischer Kristalle sowohl auf theoretischer Ebene durch die Simulation der Bändermodelle verschiedenster Strukturen, als auch auf synthetischer Ebene enorm voran.^[250-251] Bei der Herstellung photonischer Materialien hat man sich zu Beginn hauptsächlich auf die Verwendung von *Top-Down*-Methoden, wie beispielsweise lithographische und holographische Verfahren oder Druck- und Ätztechniken, zu Generierung ein- und zweidimensionaler Strukturen konzentriert.^[252-254] Die Entwicklung dreidimensionaler photonischer Kristalle mittels dieser Methoden gestaltete sich aufgrund der Komplexität dieser Strukturen hingegen wesentlich schwieriger. Eines der wenigen Beispiele hierfür ist die sogenannte *Woodpile*-Struktur, welche eine vollständige Bandlücke im Infrarotbereich aufweist und mittels *layer-by-layer* Technik hergestellt wurde.^[255-256] Zur Generierung von Materialien mit vollständigen photonischen Bandlücken im sichtbaren Bereich des Lichtes rückten in den letzten Jahrzehnten insbesondere *Bottom-Up*-Methoden in den Fokus der Wissenschaft, da diese Strategien auf der Selbstanordnung von Molekülen bzw. Atomen auf der Nanometerskala

basieren. Ein konventioneller Ansatz ist hierbei die Verwendung von nahezu monodispersen kolloidalen Partikeln, bestehend aus Polymeren, anorganischen oder hybriden Materialien. Durch spezielle Verfahren wie der vertikalen Abscheidung, dem *Spin-Coating* oder dem Schmelze-Scher-Verfahren ist durch kolloidale Kristallisation eine hohe kolloidale Ordnung zugänglich. Hierbei lagern sich die Partikel in einer dichtesten Kugelpackung dreidimensional an, weshalb in Anlehnung an ihr natürliches Analogon auch von synthetischen Opalen gesprochen wird.^[19-22, 257-259] Ein weiterer Ansatz, auf dem in den letzten Jahren in der Wissenschaft intensiv geforscht wurde, ist die Generierung von photonischen Materialien mit weicher Materie auf Basis von Blockcopolymeren. Aufgrund ihrer intrinsischen Eigenschaft zur Selbstanordnung in lamellare, zylindrische oder sphärische Morphologien eignen sie sich unter bestimmten Voraussetzungen zur Herstellung von ein-, zwei- und dreidimensionalen photonischen Materialien.

5.3 Wechselwirkung von Licht mit photonischen Kristallen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die grundlegenden Prinzipien von photonischen Kristallen beschrieben wurden, stehen in diesem Abschnitt die physikalischen Grundlagen zur Wechselwirkung von Licht mit photonischen Materialien im Vordergrund. Wie bereits zuvor geschildert, gelten photonische Kristalle als das optische Analogon zu elektrischen Halbleitern und lassen sich somit auch mithilfe eines Bändermodells beschreiben. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass elektromagnetische Felder im Gegensatz zu elektrischen Feldern einen vektoriellen Charakter aufweisen und deshalb durch eine skalare Näherung nur sehr unzureichend beschrieben werden können.^[1, 3-4, 260-261] Des Weiteren besitzen die Eigenwerte der Wellengleichungen nur positive Werte, weshalb die dielektrischen Atome verglichen mit Elektronen diskrete Potentiale besitzen.^[1, 3-4, 260-261] Dem Grunde nach lässt sich die Wechselwirkung von Licht mit Materie sowie dessen Ausbreitung in einem Medium durch die vier *Maxwell'schen* Gleichungen beschreiben.

$$\nabla \cdot B = 0 \quad \nabla \times E + \frac{\partial B}{\partial t} = 0 \quad \text{Gleichung 5-1}$$

$$\nabla \cdot D = \varphi \quad \nabla \times H - \frac{\partial D}{\partial t} = j \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Hierbei sind D und B als die elektrische bzw. magnetische Flussdichte definiert und lassen sich wie folgt mittels des elektrischen Feldes E , der Polarisation P , der Magnetisierung M und dem Magnetfeld H beschreiben.^[1, 3-4, 8, 261-264]

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad \text{Gleichung 5-3}$$

$$B = \mu_0(H + M)$$

Gleichung 5-4

Bei diesen Korrelationen fungieren die dielektrische Konstante ϵ und die magnetische Permeabilität μ als Proportionalitätsfaktoren, welche für alle natürlichen Materialien bei Frequenzen im optisch sichtbaren Bereich einen Wert von eins besitzt.^[1, 3-4, 8, 261-264] Unter der Annahme geringer Feldstärken in einem makroskopischen und isotropen Material, in welchem keinerlei freie Ladungen und Strömungen auftreten, ergeben sich die freie Ladungsdichte ρ und die freie Stromdichte j zu $\rho = j = 0$.^[1, 3-4, 8, 261-264] Des Weiteren kann die dielektrische Konstante unter Vernachlässigung ihrer Frequenzabhängigkeit und bei ausbleibender Absorption im Medium als reelle Zahl behandelt werden. Durch Kombination der zuvor hergeleiteten Gleichungen und unter Anwendung der Linearität der *Maxwell'schen* Gleichungen lassen sich die Zeit- und Ortsabhängigkeit voneinander separieren, sodass nach Eliminierung des elektrischen Feldes folgender Ausdruck zur Beschreibung der Wechselwirkungen von Licht mit dielektrischen Medien erhalten wird.^[1, 3-4, 8, 261-264]

$$\nabla \times \left[\frac{1}{\epsilon(r)} \nabla \times H(r) \right] = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 H(r)$$

Gleichung 5-5

Durch das Lösen dieser Grundgleichung können die optischen Eigenschaften von photonischen Kristallen bestimmt werden, wobei diese durch die Eigenwerte auf der rechten Seite gegeben sind. Durch die zugrundeliegende periodische Modulation der Dielektrizitätskonstante in einem photonischen Kristall, kann diese Grundgleichung mithilfe des *Bloch*-Theorems gelöst werden. Das magnetische Feld H wird durch eine ebene Welle mit dem Wellenvektor k beschrieben.^[1, 3-4, 8, 261-264] Konventionsgemäß werden hierzu die Wellengleichungen im reziproken Raum betrachtet und die Berechnung aus Symmetriegründen auf die Elementarzelle, die erste *Brillouin*-Zone, beschränkt. Die so erhaltenen Lösungen entsprechen den Eigenmoden des photonischen Kristalls und stellen durch das Auftragen der Frequenz in Abhängigkeit von dem Wellenvektor im Dispersionsrelationsdiagramm die photonische Bandstruktur dar.^[1, 3-4, 8, 261-264]

Um die Entstehung einer photonischen Bandlücke beschreiben zu können, wird zunächst die Beugung von Licht an einem eindimensionalen photonischen Kristall, welcher aus zwei periodisch alternierenden Dielektrika aufgebaut ist, näher betrachtet. Trifft Licht mit der Wellenlänge λ auf einen photonischen eindimensionalen Kristall, so breitet sich die Wellenfront k entlang der periodischen Struktur in x-Richtung mit dem Wellenvektor $k_x = \pi/a$ aus, wobei a die Periodizität des Bragg-Spiegels darstellt.^[1, 261, 264-266] Diese Lichtwelle wird nun an jeder Grenzfläche der beiden dielektrischen Materialien zum Teil reflektiert und breitet sich in entgegengesetzter Richtung mit dem Wellenvektor $-k_x = -\pi/a$ aus. Erfüllen die entgegengesetzt propagierenden Wellen hierbei die Bragg-Bedingung $m\lambda = 2a$, so kommt es zur konstruktiven

Interferenz von einfallender und reflektierter Welle und es bildet sich eine stehende, gedämpfte Welle mit dem Wellenvektor $k_x = 0$ aus, wie in **Abbildung 5-4** gezeigt.^[1, 261, 264-266]

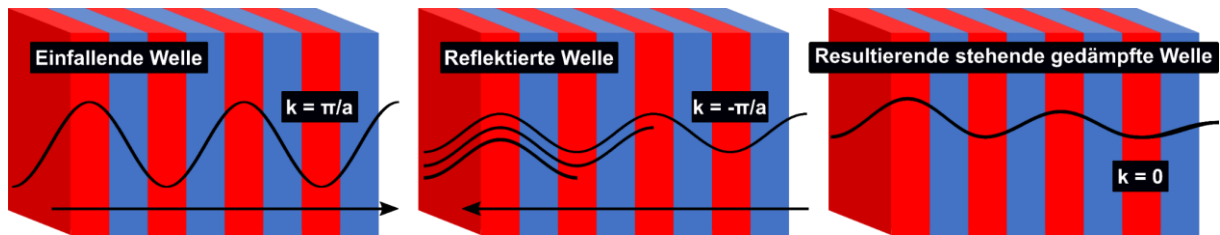


Abbildung 5-4: Schematische Darstellung der Lichtausbreitung in einem eindimensionalen photonischen Kristall bei senkrechtem Lichteinfall. Gezeigt sind die einfallenden (links) und reflektierten (Mitte) Wellen sowie die daraus resultierende stehende gedämpfte Welle (rechts). Das hochbrechende Medium ist in blau und das niedrigbrechende Medium in Rot dargestellt.

Da die einfallenden Lichtwellen sowohl beim Übergang vom optisch dichteren, ins optisch dünnere Medium, als auch umgekehrt reflektiert werden können, bilden sich zwei stehende Wellen aus, welche ihre Maxima und Minima entweder in der Schicht mit höherem oder niedrigerem Brechungsindex lokalisieren. Hierbei resultiert die Akkumulation von Photonen in Bereichen mit niedrigerem Brechungsindex in einer höheren Frequenz $\omega_2 = \sin(x\pi/a)$, als die Akkumulation im höherbrechenden Material mit der Frequenz $\omega_1 = \cos(x\pi/a)$.^[1, 261, 264-266] Daraus folgt, dass sich Photonen mit Frequenzen zwischen diesen beiden Niveaus in einem Bragg-Spiegel nicht ausbreiten können, woraus sich eine photonische Bandlücke ergibt, wie in **Abbildung 5-5** dargestellt. Da es sich um einen eindimensionalen photonischen Kristall handelt, liegt zwar eine vollständige photonische Bandlücke in eine Raumrichtung vor, welche sich aber nicht über die gesamte Dimensionalität des Raumes erstreckt, weshalb auch von einer pseudo-Bandlücke gesprochen wird.^[1, 261, 264-266]

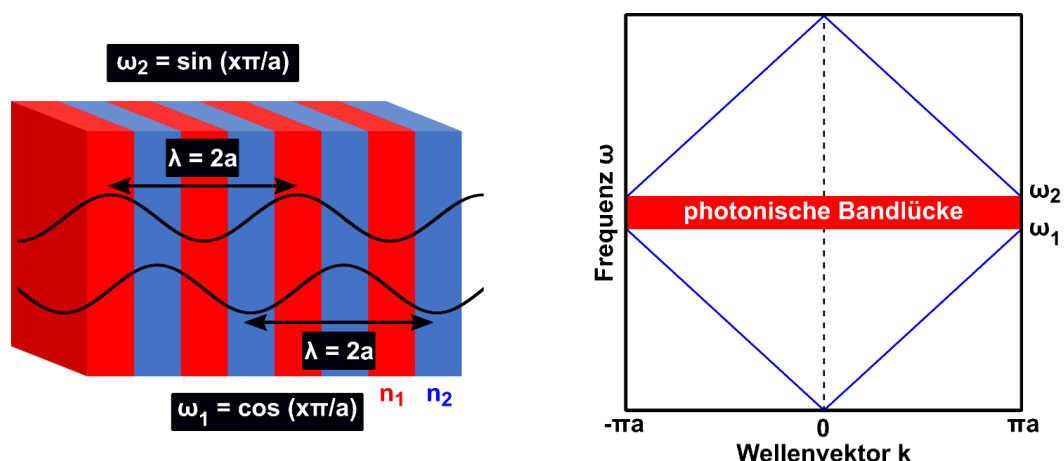


Abbildung 5-5: Möglichkeiten für die Akkumulation der Photonen bei der Ausbildung einer stehenden Welle in einem eindimensionalen photonischen Kristall (links) sowie das zugehörige Dispersionsdiagramm mit der daraus resultierenden photonischen Bandlücke (rechts).

In Analogie zum Leitungs- und Valenzband bei elektrischen Halbleitern werden die Bänder ober- und unterhalb der photonischen Bandlücke als Luftband bzw. dielektrisches Band

bezeichnet. Die Breite der resultierenden photonischen Bandlücke lässt sich hierbei durch das *gap-midgap-ratio* $\Delta\omega/\omega_m$ beschreiben, wobei ω_m genau der Frequenz in der Mitte der Bandlücke entspricht und wie folgt über die Lichtgeschwindigkeit c_0 , die effektive dielektrische Konstante ε_{eff} und die Periodizität a berechnet wird.^[1, 261, 264-266]

$$\omega_m = \frac{c_0\pi}{\sqrt{\varepsilon_{\text{eff}}}a} \quad \text{Gleichung 5-6}$$

Diese Gleichung entspricht genau der BRAGG-Bedingung für die Beugung von Röntgenstrahlen. Infolgedessen lassen sich die photonischen Bandlücken und somit die Reflexion elektromagnetischer Strahlung an photonischen Kristallen vereinfacht durch das Gesetz von BRAGG beschreiben.^[1, 261, 264-266]

$$\lambda = 2n_{\text{eff}}a \sin \delta \quad \text{Gleichung 5-7}$$

Diese beschriebenen Konzepte lassen sich nun von eindimensionalen auf dreidimensionale Strukturen übertragen, wie es beispielsweise bei natürlichen Opalen der Fall ist. Dies sind dreidimensionale photonische Kristalle, in denen monodisperse Kugeln in einer kubisch-dichtesten Packung (fcc-Gitter) vorliegen und somit eine einheitliche Symmetrie in alle Raumrichtungen aufweisen.^[1, 261, 264-266] Entsprechend der Beugung von Lichtwellen an eindimensionalen photonischen Kristallen kann Licht an den verschiedenen Netzebenen ((hkl)-Ebenen) des Opals reflektiert werden. Die verschiedenen Netzebenen ((111)-, (-111)-, (200)- und die (220)-Ebene) sind nachfolgend in **Abbildung 5-6** gezeigt, wobei der (111)-Ebene die größte Bedeutung zukommt, weil diese parallel zur Oberfläche des Opals liegt.^[1, 261, 264-266]

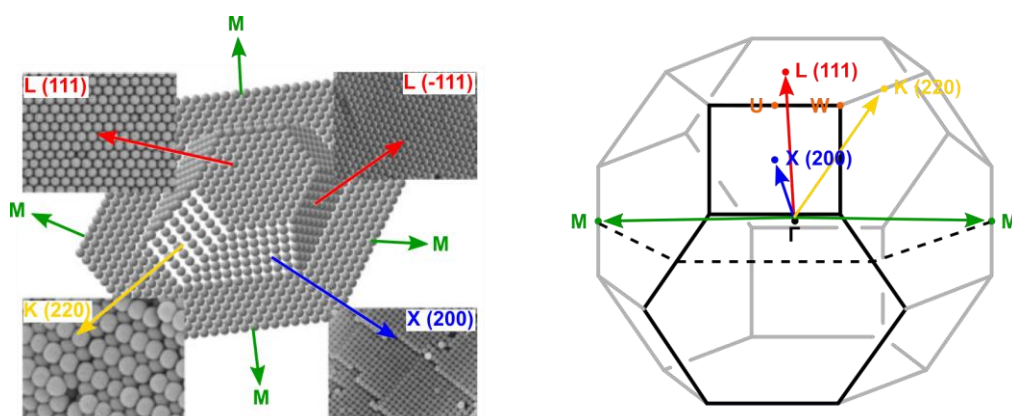


Abbildung 5-6: Links) Darstellung der Netzebenen in einem Modellkristall mit fcc-Gitter sowie REM-Aufnahmen der (111)-Ebene (rot), der (-111)-Ebene (rot), der (220)-Ebene (gelb) und der (200)-Ebene (blau) eines Opals. Rechts) Die zugehörige Brillouin-Zone im reziproken Raum mit den eingezeichneten Symmetriepunkten der Netzebenen und den entsprechenden reziproken Gittervektoren, die senkrecht auf den Netzebenen stehen. Die Abbildung wurde von LOPEZ^[264] mit Genehmigung von John Wiley and Sons, Inc. (Copyright © 2003) übernommen und bearbeitet.

Um nun die photonischen Eigenschaften eines solchen dreidimensionalen photonischen Kristalls vollständig beschreiben zu können, müssen im Gegensatz zum BRAGG-Spiegel die Wechselwirkungen der Photonen mit allen Netzebenen in alle drei Raumrichtungen beachtet werden. Hierzu wird wiederum das Kristallgitter im reziproken Raum betrachtet, wobei die erste Brillouin-Zone eines fcc-Gitters durch einen Polyeder gegeben ist, dessen Symmetriepunkte den Netzebenen entsprechen.^[1, 261, 264-266] Aus der Auftragung der Frequenz gegen die Symmetriepunkte X, U, L, Γ , W und K der ersten Brillouin-Zone resultiert nun das entsprechende Dispersionsdiagramm, was am Beispiel eines Opals bestehend aus SiO₂-Partikeln in **Abbildung 5-7** gezeigt ist.^[1, 261, 264-266]

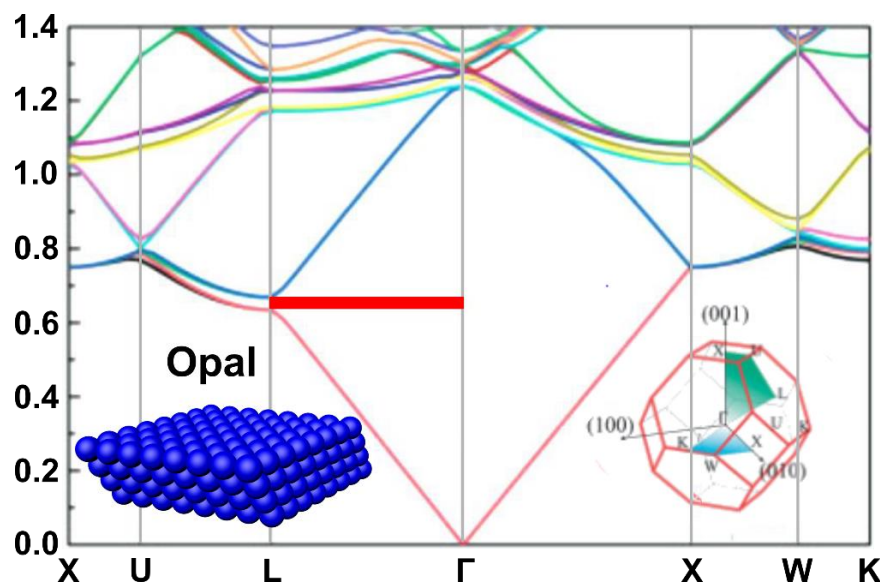


Abbildung 5-7: Photonische Bandstruktur für einen dreidimensionalen Opal bestehend aus SiO₂-Kugeln. Die resultierende photonische Pseudobandlücke zwischen den Symmetriepunkten Γ und L ist in Rot dargestellt. Die Abbildung wurde von LOPEZ^[264] mit Genehmigung von *John Wiley and Sons, Inc.* (Copyright © 2003) übernommen und bearbeitet.

Hierbei wird ersichtlich, dass im Gegensatz zu einem Inversopal, welcher aus Luftkugeln in einer Silicium-Matrix besteht, bei der Anordnung von Kugeln in einer kubisch-dichtesten Packung keine vollständige photonische Bandlücke gebildet wird. Vielmehr öffnet sich eine pseudo-Bandlücke zwischen den beiden Symmetriepunkten Γ und L, die genau der Reflexion von Licht an der (111)-Ebene und somit der Reflexion senkrecht zur Oberfläche des Opals entspricht.^[1, 261, 264-266]

Diese pseudo-Bandlücke lässt sich analog der Lichtreflexion an einem eindimensionalen photonischen Kristall und Berücksichtigung des Einfallswinkels des Lichtes δ mithilfe des BRAGG'schen Gesetzes beschreiben.^[17, 21-22, 224, 243, 265-266]

$$\lambda_{111} = 2n_{\text{eff}} a_{111} \sin \delta$$

Gleichung 5-8

Somit ist die reflektierte Wellenlänge λ_{111} an der (111)-Ebene neben dem Einfallswinkel sowohl von dem Netzebenenabstand a_{111} als auch von dem effektiven Brechungsindex n_{eff} des Materials abhängig. Dieser lässt sich wiederum wie folgt aus den Volumenanteilen ϕ und den Brechungsindices n der Dielektrika berechnen.^[17, 21-22, 224, 243, 265-266]

$$n_{\text{eff}} = \sum \phi_i \cdot n_i \quad \text{Gleichung 5-9}$$

Die Periode der (111)-Netzebene a_{111} lässt sich durch das zugrundeliegende fcc-Gitter wiederum anhand des Durchmessers d der monodispersen Kugeln ermitteln.^[17, 21-22, 224, 243, 265-266]

$$a_{111} = d \sqrt{\frac{2}{3}} \quad \text{Gleichung 5-10}$$

Durch das Einsetzen von Gleichung 5-10 in die BRAGG-Gleichung wird ein Ausdruck erhalten, welcher die Reflexion des Lichtes an der (111)-Ebene eines Opals in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser beschreibt.^[17, 21-22, 224, 243, 265-266]

$$\lambda_{111} = 2d \sqrt{\frac{2}{3}} n_{\text{eff}} \sin \delta \quad \text{Gleichung 5-11}$$

Folglich hängen die photonischen Eigenschaften neben der Partikelgröße und dem Einfallswinkel des Lichtes auch entscheidend vom effektiven Brechungsindex bzw. dem Brechungsindexkontrast der dielektrischen Medien ab. Dieser wirkt sich nicht nur auf die Wellenlänge des reflektierten Lichtes aus, sondern gleichermaßen auf deren Amplitude, also auf die Intensität und Brillanz der Strukturfarbe.^[17, 21-22, 224, 243, 265-266] Dies ist wiederum durch das Reflexionsvermögen R , welches das Verhältnis der Intensität von einfallender und ausfallender Welle beschreibt gegeben und lässt sich mithilfe der Brechungsindices der dielektrischen Medien n_1 und n_2 , des umgebenden Mediums n_0 und des Substrates n_s sowie der Anzahl an periodischen Schichten N nach FRESNEL ermitteln.^[17, 21-22, 224, 243, 265-266]

$$R = \left[\frac{n_0 - n_s \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}}{n_0 + n_s \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{2N}} \right]^2 \quad \text{Gleichung 5-12}$$

Darüber hinaus hat der Brechungsindexkontrast einen immensen Einfluss auf die Breite der photonischen Bandlücke, da sich diese mit steigendem Kontrast vergrößert und wie folgt mithilfe der reflektierten Wellenlänge in der Mitte der Bandlücke λ_0 berechnet werden kann.

$$\Delta\lambda_0 = \frac{4\lambda_0}{\pi} \arcsin \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right) \quad \text{Gleichung 5-13}$$

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die photonischen Eigenschaften und somit die Bandlücken von photonischen Kristallen in guter Näherung durch das BRAGG'sche Gesetz beschreiben lassen und hierbei lediglich von der Periodizität, dem effektiven Brechungsindex und dem Einfallswinkel des Lichtes abhängen.^[17, 21-22, 224, 243, 265-266] Aufgrund der Winkelabhängigkeit des einfallenden bzw. des reflektierten Lichtes lässt sich auch die Farbänderung photonischer Kristalle aus verschiedenen Betrachtungsrichtungen erklären.

5.4 Streufarben

Alle bisher beschriebenen Effekte und Prinzipien zur Generierung von Strukturfarben basieren auf der kohärenten Streuung von Licht an periodischen Strukturen auf der Nanometerskala und zeichnen sich durch eine Winkelabhängigkeit ihrer Reflexionsfarbe aus. Für eine Anwendung in unserem alltäglichen Leben werden allerdings häufig winkelunabhängige Farben benötigt, die in der Regel durch organische Farbstoffe oder anorganische Pigmente realisiert werden. Da diese indes, wie bereits erörtert, ausbleichen können und somit stark an Intensität verlieren, ist in den letzten Jahren das Interesse zur Generierung winkelunabhängiger Strukturfarben auf Basis von weicher Materie stark gewachsen und inzwischen auch Bestandteil aktueller Forschung.^[17] Bei einem Blick in die Natur, werden dort nicht nur winkelabhängige Reflexionsfarben vorgefunden, welche auf der Interferenz von kohärent gestreutem Licht an periodischen Strukturen beruhen, sondern auch eine Reihe von winkelunabhängigen Strukturfarben.^[12-17] Ein Beispiel hierfür ist der bereits zu Beginn des Kapitels beschriebene *Morpho*-Schmetterling, dessen Flügel eine blaue Strukturfarbe aufweisen.^[227] Da sich hierbei allerdings Effekte der Lichtreflexion an periodischen Strukturen und der diffusen Streuung an ungeordneten Strukturen überlagern, weisen die Flügel in ihrer Farbgebung dennoch eine geringe Winkelabhängigkeit auf.^[227] Darüber hinaus existieren in der Natur eine Vielzahl an ungeordneten Strukturen von Partikeln, Poren oder Fasern, welche in einem ähnlichen Größenbereich wie die Wellenlängen des sichtbaren Lichts liegen.^[12-17] Aufgrund der Größe und der fehlenden Ordnung kann Licht an diesen diffus gestreut werden, was sich in einer winkelunabhängigen Strukturfarbe widerspiegelt. Einige Beispiele hierfür sind die Männchen der Libelle *Enallagma civile*, der Schmuckvogel *Cotinga maynana* und der Affe *Mandrillus sphinx*, welche ihre blaue Strukturfarbe der diffusen Lichtstreuung an ungeordneten Strukturen auf der Nanometerskala zu verdanken haben (**Abbildung 5-8**).^[12-17]

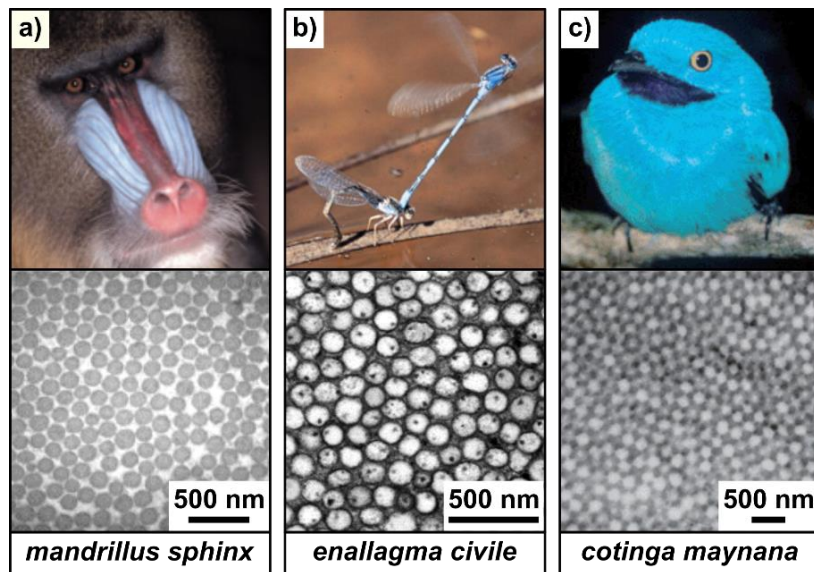


Abbildung 5-8: Fotos (oben) und REM-Aufnahmen (unten) des Affen *mandrillus sphinx* (a), der Libelle *enallagma civile* (b) und des Schmuckvogels *cotinga maynana* (c). Die Abbildung wurde von PRUM *et al.*^[15-16] und DUFRESNE *et al.*^[12] mit Genehmigungen von der *Company of Biologists LTD.* (Copyright © 2004) und *The Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2009) adaptiert.

Ein vielversprechender Ansatz, um solche in der Natur vorkommenden photonischen Effekte zur winkelunabhängigen Farbgebung auf der Basis weicher Materie generieren zu können, beruht hierbei auf der inkohärenten Lichtstreuung an einzelnen sphärischen Partikeln. In Abhängigkeit von der Größe dieser Partikel lassen sich beim Auftreffen von Licht mit der *Rayleigh*- und der *Mie*-Streuung zwei Effekte zur Lichtmanipulation an sphärischen Partikeln voneinander unterscheiden.^[13, 17, 262, 267] Die *Rayleigh*-Streuung wurde bereits 1871 von LORD RAYLEIGH beschrieben und tritt auf, wenn der Partikeldurchmesser deutlich kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist.^[1] Hierdurch lässt sich beispielsweise die blaue Farbe des Himmels sowie die Morgen- und Abendröte erklären, welche auf der Streuung von Licht an Atomen und Molekülen in der Luft beruhen. Liegen die Partikeldurchmesser hingegen in einem ähnlichen Bereich, wie die Wellenlänge des einfallenden Lichts, so wird von der *Mie*- oder *Lorentz-Mie*-Streuung gesprochen.^[13, 17, 262, 267-269] Dieses Phänomen wurde nach ihrem Entdecker GUSTAV MIE benannt, welcher als erster eine vollständige Lösung der *Maxwell*'schen Gleichungen zur Beschreibung inkohärenter Lichtstreuung an Kugeln entwickelte.

Ausgehend von monodispersen sphärischen Partikeln gibt es nun zwei Möglichkeiten, diese im Raum dreidimensional anzuordnen, wie in **Abbildung 5-9** gezeigt. Zum einen können sich die Partikel in einem Kristallgitter zusammenlagern, wobei eine hohe Nah- und Fernordnung gegeben ist.^[262, 267] Dies ist bei photonischen Kristallen der Fall und führt durch Interferenz der kohärenten Lichtstreuung an den periodischen Strukturen zu winkelabhängigen Reflexionsfarben, wie im vorherigen Kapitel geschildert. Zum anderen können sich die Partikel aber auch vollkommen zufällig im Raum anordnen, so dass weder eine Fern- noch eine

Nahordnung gegeben ist und es sich somit um ein ungeordnetes Material handelt.^[262, 267] In diesem Fall fungiert jeder einzelne sphärische Partikel als ein Streuzentrum an denen einfallendes Licht durch *Mie*-Streuung inkohärent gestreut wird.^[262, 267] Schließlich führt diese diffuse Streuung an dem amorphen Medium dazu, dass winkelunabhängige Strukturfarben generiert werden können.

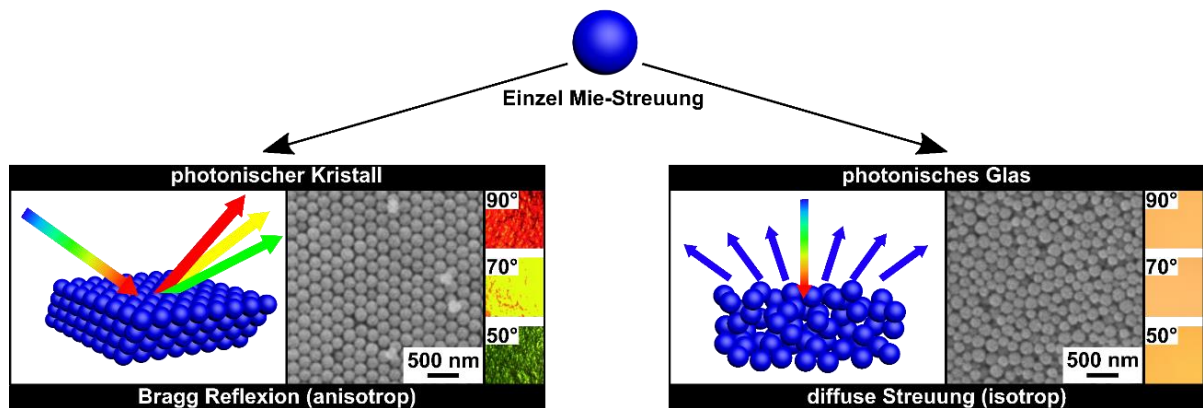


Abbildung 5-9: Anordnungsmöglichkeiten einer dielektrischen Kugel zu einem photonischen Kristall (links) und einem photonischen Glas (rechts). Daneben sind entsprechende REM-Aufnahmen sowie Fotos der winkelabhängigen und winkelunabhängigen Reflexionsfarbe eines photonischen Kristalls und eines photonischen Glases gezeigt. Die Abbildung wurde von HARUN-UR-RASHID *et al.*^[270] mit Genehmigung von John Wiley and Sons, Inc. (Copyright © 2010) adaptiert.

Die ersten Arbeiten hierzu erschienen zu Beginn dieses Jahrtausends und gehen auf die Gruppe von CEFÉ LOPEZ zurück. Dieser untersuchte die Anordnung aus einem Gemisch von Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) Partikeln mit unterschiedlichen Durchmessern. Er prägte hierdurch den Begriff des photonischen Glases aufgrund des amorphen Charakters des resultierenden Materials.^[271-273] Des Weiteren untersuchte er das *random lasing* Verhalten von ungeordneten PS-Partikeln, welche mittels Ultrazentrifugation abgeschieden wurden.^[267] Diese Methode wurde auch von MAGKIRIADOU *et al.* genutzt, um photonische Gläser, die eine winkelunabhängige blaue Strukturfarbe zeigen, basierend auf PMMA Partikeln herzustellen.^[274] Neben Polymer-basierten Kolloiden wurde insbesondere die Verwendung von anorganischen Silicapartikeln zur Generierung winkelunabhängiger photonischer Materialien von YAKIKAZU TAKEOKA untersucht. Zum einen konnte er blaue, grüne und rote winkelunabhängige Strukturfarben basierend auf monodispersen Silicapartikeln mit Durchmessern von 190, 260 und 300 nm mittels der *layer-by-layer* Technik auf Glaträgern herstellen.^[275-277] Zum anderen konnte er zeigen, dass durch das Beimischen von *Carbon Black* die Hintergrundstreuung unterdrückt wird und somit deutlich intensivere Strukturfarben erhalten werden. Des Weiteren konnte er zeigen, dass sich die kolloidale Partikeldispersion mithilfe einer Spraymethode einfach auftragen lässt.^[270, 278-279] Zusätzlich gelang es der Gruppe von TAKEOKA durch das Beimischen von redoxaktiven Silberpartikeln oder magnetischen

Eisenoxidpartikeln zu Silicakolloiden *Stimuli-responsive* winkelunabhängige photonische Materialien zu generieren.^[280-281] Ein weiterer Ansatz zur Präparation solcher Strukturfarben ist die Verwendung von Silicahohlkugeln, was von der THOMAS Gruppe gezeigt werden konnte.^[282] Eine andere Herangehensweise zur Realisierung von winkelunabhängigen Streufarben ist die Verwendung von kolloidalen Mischungen zur Herstellung polydisperser photonischer Kristalle. So verwendete die Gruppe von BAUMBERG Kern-Schale-Partikel mit Durchmessern von 92, 110 und 130 nm, um binäre und ternäre Mischungen von Polymeropalen herzustellen.^[283] Mithilfe des BIOS-Prozesses gelang es ihnen, Opalfilme mit einer dreidimensionalen Ordnung herzustellen, die aufgrund der Polydispersität der Kolloide allerdings winkelunabhängige Strukturfarben aufweisen. Während bereits einige Beispiele zur Herstellung von winkelunabhängigen Strukturfarben auf der Basis von kolloidalen Partikeln existieren, ist die Verwendung von Blockcopolymeren auf diesem Gebiet bis heute kaum erforscht worden.

5.5 Blockcopolymer-basierte photonische Materialien

Im bisherigen Verlauf wurden die Grundlagen zur Synthese von Blockcopolymeren auf Basis der anionischen Polymerisation sowie deren intrinsische Eigenschaft zur Selbstanordnung in der *Bulkphase* und in selektiven Lösungsmitteln näher beschrieben. Des Weiteren wurden Beispiele für funktionale Polymere, welche durch das Einwirken äußerer Reize ihre Konformation ändern, vorgestellt und die fundamentalen Prinzipien der Wechselwirkungen von Licht mit weicher Materie näher beleuchtet. Abschließend werden in diesem Kapitel nun die zuvor vorgestellten Synthesestrategien zur Generierung funktionaler Blockcopolymere unter Ausnutzung ihrer intrinsischen Eigenschaft zur Selbstanordnung mit der daraus resultierenden Anwendung als photonische Materialien vereint und ein ausführlicher Überblick über den aktuellen Stand der Forschung im Bereich Blockcopolymer-basierter photonischer Materialien gegeben.

Generell werden zur Herstellung von photonischen Materialien auf der Basis von Blockcopolymeren Domänen mit Größen von mindestens 120 nm benötigt, was wiederum Molekulargewichte von mehr als 10^6 g/mol voraussetzt.^[284] Allerdings ist der Prozess der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren mit solch großen Molekulargewichten sehr komplex und benötigt aufgrund der Vielzahl an Verschlaufungen der einzelnen Makromoleküle sehr lange zur Selbstanordnung. Zur Umgehung dieser Problematik wurden Anfang dieses Jahrtausends die ersten Strategien entwickelt, um photonische Materialien auf Basis von Blockcopolymeren generieren zu können. Die ersten Arbeiten auf diesem Feld gehen auf die Gruppe von EDWIN THOMAS zurück, welche zur Jahrtausendwende zeigen konnte, dass auf Basis

von *Blends* bestehend aus hochmolekularen PS-*b*-PI Blockcopolymeren mit Molekulargewichten von bis zu 391 kg/mol und dem Beimischen von niedermolekularen PS- und PI-Homopolymeren eindimensionale photonische Materialien generiert werden können.^[285-286] Darüber hinaus gelang es ihnen, durch den Anteil an beigemischem Homopolymer die Domänengrößen so einzustellen, dass Licht verschiedener Wellenlängen reflektiert werden konnte. Eine weitere sehr verbreitete Strategie ist die Herstellung von Blockcopolymer-basierten photonischen Gelen, bei denen eine oder beide Domänen selektiv gequollen sind und somit die Periodizität gezielt eingestellt werden kann. Die Gruppe von THOMAS entwickelte hierzu eindimensionale periodische photonische Gele auf Basis von PS-*b*-P2VP Blockcopolymeren. Diese können durch das Einwirken von äußeren *Stimuli* wie mechanischem Stress, selektiven Lösungsmitteln, verschiedenen Gegenionen, dem pH-Wert oder auch Proteinen ihre Reflexionsfarbe ändern (**Abbildung 5-10**).^[287-292] Ebenfalls konnte die Gruppe das Potential solcher Gele zur Präparation von druckbaren und wiederbeschreibbaren photonischen Displays aufzeigen.^[293] Des Weiteren kann nach der Quaternisierung der P2VP-Einheiten das *Stimulus-responsive* Verhalten zur Quellung der P2VP-Domänen und der damit verbundenen Einstellung der Periodizität mittels elektrischer Felder ausgenutzt werden.^[252, 294-296] Zusätzlich berichteten AHN *et al.* von der Herstellung photo-responsiver PS-*b*-P2VP basierter photonischer Gele, welche verschiedene Reflexionsfarben nach der Bestrahlung mit UV-Licht unterschiedlicher Energien aufzeigen.^[297]

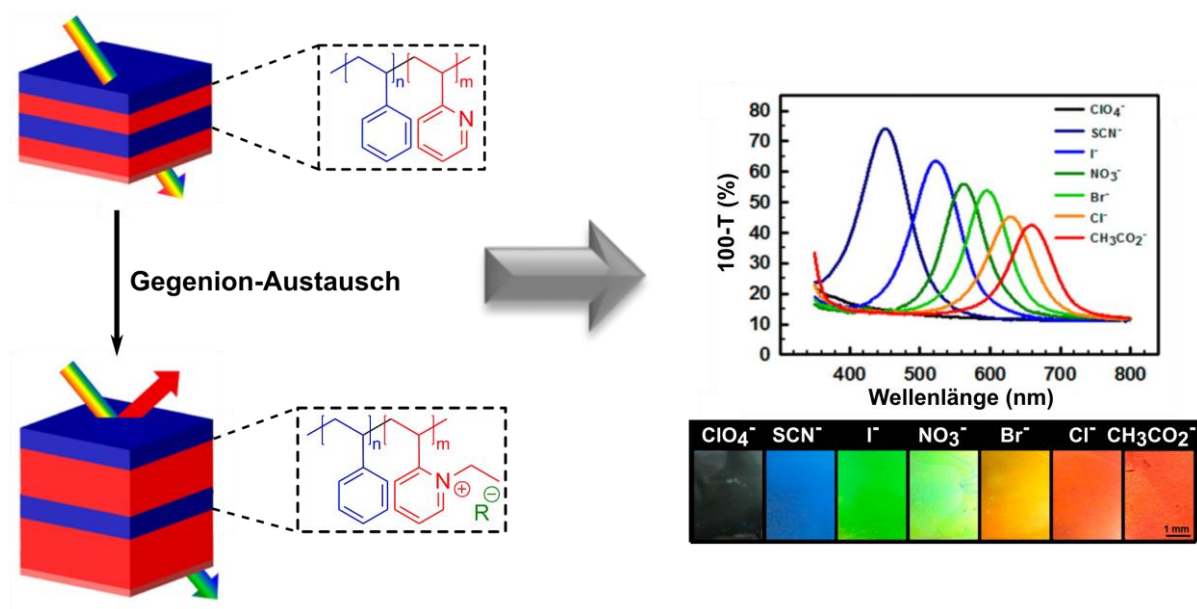


Abbildung 5-10: Schematische Darstellung des Quellungsmechanismus in einem PS-*b*-P2VP basierten lamellaren photonischen Gel. In Abhängigkeit von dem Gegenion können die quarternisierten P2VP Lamellen selektiv gequollen werden, wodurch die Reflexionsfarbe von Blau bis hin zu Rot moduliert werden kann (links). Die entsprechenden Fotos und UV/Vis-Messungen sind rechts dargestellt. Die Abbildung wurde von LIM *et al.*^[290] mit Genehmigung von der *American Chemical Society* (Copyright © 2012) adaptiert.

Während die bisher geschilderten Strategien darauf abzielen, photonische Eigenschaften durch das selektive Quellen von Domänen mittels Homopolymeren oder Lösungsmitteln zu generieren, basiert ein weiteres Konzept zur Herstellung photonischer Materialien auf der Verwendung von ultrahochmolekularen Bürsten-Blockcopolymeren, sogenannten *bottlebrushes*. Hierbei wird die Streckung der Polymerketten durch die aufgepfropften Seitenarme ausgenutzt, weshalb diese trotz hoher Molekulargewichte eine Mikrophasenseparation nach deutlich kürzeren Temperzeiten als lineare Blockcopolymere aufzeigen.^[298] Die Gruppe von GRUBBS synthetisierte solche *bottlebrushes* auf der Basis von Norbornenen Makromonomeren mittels ringöffnender Metathese-Polymerisation (engl.: *ring-opening metathesis polymerization* (ROMP)) zur Generierung eindimensionaler photonischer Materialien. Diese können Strahlung vom UV- bis zum IR-Bereich reflektieren (**Abbildung 5-11**).^[299-304] Basierend auf diesem Konzept wurden ebenfalls sterisch anspruchsvolle dendritische Blockcopolymere zur Herstellung von 3D-druckbaren photonischen Materialien synthetisiert. Hierbei wird die thermisch induzierte Selbstanordnung der Blockcopolymere im Laufe der Filament-Extrusion ausgenutzt.^[305-306] Außerdem beschrieb WATKINS die Synthese von *bottlebrushes*, welche durch die Kontrolle der Kinetik der Mikrophasenseparation isotrope und anisotrope Reflexionsfarben zeigen.^[307]

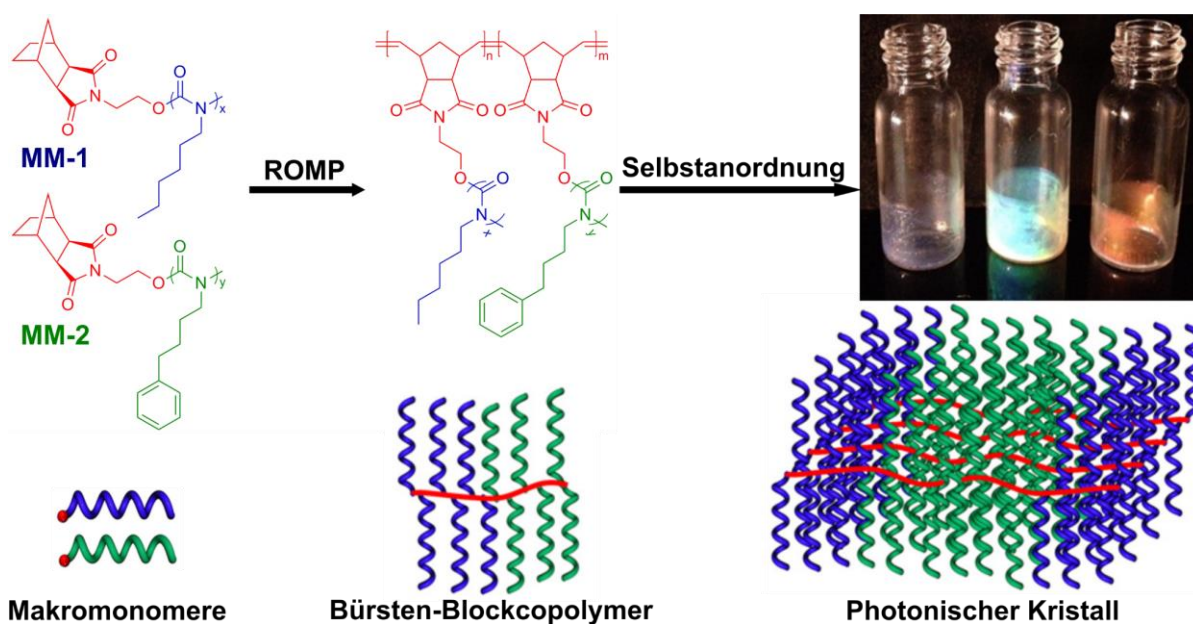


Abbildung 5-11: Synthese von *bottlebrushes* mittels ROMP von Isocyanat-basierten Norbornenen Makromonomeren (oben). Unten sind schematisch die starren helikalen Makromonomere, das Bürstenblockcopolymer und die Selbstanordnung zu einem photonischen Kristall sowie Fotos der daraus resultierenden farbigen Filme gezeigt. Die Abbildung wurde von Miyake *et al.*^[302] mit Genehmigung von der *American Chemical Society* (Copyright © 2012) adaptiert.

Neben der Ordnung und der Größe der Domänen ist insbesondere auch der Brechungsindexkontrast der einzelnen Domänen von entscheidender Bedeutung für die Herstellung photonischer Materialien. Im Allgemeinen ist dieser Kontrast im Brechungsindex

bei rein polymerbasierten Materialien sehr gering und wirkt sich folglich stark auf die Intensität der Reflexionsfarbe aus. Dieses Problem kann durch das selektive Einbringen von anorganischen Komponenten in die Domänen des Blockcopolymers umgangen werden. Üblicherweise werden hierzu Nanopartikel wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid oder Goldpartikel verwendet.^[308-315] Ein weiteres Beispiel ist die Verwendung von Olefin-basierten Blockcopolymeren, wobei die Mesophasenseparation in amorphe und teilkristalline Domänen ausgenutzt wird, um Reflexionsfarben zu erzeugen, wie HUSTAD *et al.* berichteten.^[316]

Um nun photonische Materialien auf der Basis von linearen Blockcopolymeren generieren zu können, müssen die Probleme bei der Selbstanordnung sowie die synthetischen Herausforderungen zur Herstellung ultrahochmolekularer Blockcopolymere gelöst werden. Generell sind kontrolliert radikalische oder lebende Polymerisationsstrategien die Methoden der Wahl, um maßgeschneiderte Blockcopolymer-Architekturen mit definierten Molekulargewichten und Zusammensetzungen zu synthetisieren. Ein eleganter Ansatz hierzu stammt von MOTOKAWA *et al.*, wobei die polymerisationsinduzierte Mikrophasenseparation während der Synthese von PMMA-*b*-PS Blockcopolymeren mittels RAFT ausgenutzt wurde, um die Domänengrößen und somit die Reflexionsfarbe kontrollieren zu können.^[317] Des Weiteren berichtete die Gruppe von RZAYEV von der Synthese ultrahochmolekularer amphiphiler Blockcopolymere mit Molekulargewichten von 800 bis 1.600 kg/mol mittels einer Kombination aus ATRP und RAFT Polymerisation für photonische Anwendungen.^[318] Neben diesen kontrolliert radikalischen Polymerisationsstrategien eignet sich insbesondere die anionische Polymerisation zur Herstellung ultrahochmolekularer Blockcopolymere. THOMAS nutzte in diesem Zusammenhang eine Kombination aus Segmenten mit hohen und niedrigen Glastemperaturen aus, um auf der Basis von PS-*b*-PI Blockcopolymeren ($M_n = 590$ kg/mol) selektive Rückkopplungselemente zur Konstruktion von Laserhohlräumen herzustellen.^[319] In weiteren Arbeiten präsentierte diese Gruppe die Herstellung von photonischen Materialien auf der Basis von hochgeordneten Domänen auf der Nanometerskala in dünnen Filmen von PS-*b*-PI Blockcopolymeren mit Molekulargewichten von bis zu 1.160 kg/mol.^[320] Die photonischen Eigenschaften dieser Filme wurden im Zuge dessen durch das Quellen in nicht selektiven Lösungsmitteln wie Toluol oder Cumol hervorgerufen.^[321-322] In ähnlicher Weise berichtete OKAMOTO von schaltbaren eindimensionalen photonischen Materialien basierend auf PS-*b*-PI Blockcopolymeren ($M_n = 655$ kg/mol) durch das Quellen mit nicht mischbaren selektiven und neutralen Lösungsmitteln.^[323] Ein alternativer Ansatz zur Bildung von photonischen Kristallen ist die Selbstanordnung von Blockcopolymer-Mizellen in selektiven Lösungsmitteln. Diese Strategie erlaubt die Betrachtung der Mizellen als eine Art Nanopartikel und ermöglicht eine

kolloidale Kristallisation in Analogie zu harten Kugeln. POUTANEN *et al.* konnten hierzu zeigen, dass in Abhängigkeit von der Konzentration photonische Kristalle und Fluide auf der Basis von quaternisierten PS-*b*-P2VP Mizellen generiert werden können.^[324] Ein weiteres Beispiel ist die Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren mit Molekulargewichten im Bereich von 910 bis 1.980 kg/mol zur Herstellung thermoresponsiver mizellarer photonischer Flüssigkeiten.^[325] Generell ist die Herstellung von photonischen Kristallen auf der Basis von Blockcopolymer-Mizellen aber bis heute ein sehr junges Forschungsgebiet und weitestgehend unerforscht. Insbesondere die Herstellung von photonischen Materialien auf der Basis von linearen ultrahochmolekularen Blockcopolymeren mit isotropen und anisotropen Strukturfarben in der *Bulkphase* ohne die Anwesenheit von Lösungsmitteln sind bisher wenig erforscht worden und bieten somit Raum für ein enormes Forschungspotential.

6 Ziel der Arbeit

Die gezielte Modulation und Manipulation der Ausbreitung von sichtbarem Licht ist eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts und bietet ein enormes Potential zur Generierung photonischer Materialien, von denen man sich vielseitige Anwendungen in Bereichen der Optoelektronik, Sensorik oder der Displaytechnologie verspricht. Diese Prinzipien der gezielten Lichtreflexion und -streuung an nanostrukturierter Materie zur Erzeugung winkelabhängiger und winkelunabhängiger Strukturfarben sind in der Natur fest verankert und haben den Menschen zur Nachahmung inspiriert. Zur Realisierung solcher photonischen Materialien mit anisotropen und isotropen Strukturfarben eignen sich insbesondere Blockcopolymere, aufgrund ihrer einzigartigen Fähigkeit zur Selbstanordnung auf der Nanometerskala sowohl in der *Bulkphase* als auch in Lösung. Hierbei sind neben lamellaren vor allem Kugelmorphologien von großem Interesse, da diese die Möglichkeit eröffnen, eine Bandlücke durch Transmission in alle Raumrichtungen nutzen zu können. Grundvoraussetzung hierfür ist allerdings die Generierung von Periodizitäten im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts, was wiederum die Synthese von Blockcopolymeren mit Molekulargewichten von über 10^6 g/mol unabdingbar macht. Um Blockcopolymere mit derart hohen Molekulargewichten, die einheitliche Strukturen auf der Nanometerskala ausbilden, herstellen zu können, muss die Synthesemethode zwingend Charakteristika einer „lebenden Polymerisation“ aufweisen und gleichzeitig kontrolliert verlaufen. Folglich stellt die anionische Polymerisation in der hier vorliegenden Arbeit die Syntheseroute der Wahl dar. Zur Generierung eines ausreichend großen Brechungsindexkontrastes eignet sich eine Verknüpfung aus hoch- und niedrigbrechenden Polymeren. Aufgrund der einfachen Aufreinigung von unpolaren Monomeren empfiehlt sich die Kombination von Polystyrol oder Polyisopren als Matrix-bildender Block mit polaren Polymeren wie Polyvinylpyridin oder Polymethylmethacrylat als Unterschusskomponente. Der Fokus dieser Arbeit liegt somit auf dem Auffinden geeigneter Reaktionsparameter der anionischen Polymerisation zur Synthese ultrahochmolekularer Blockcopolymere für eine Anwendung als photonische Materialien. Neben der Synthese und der Charakterisierung der Blockcopolymere bezüglich ihrer Zusammensetzung, sind insbesondere die Charakterisierung der resultierenden Domänengeometrien und -größen nach Selbstanordnung der BCPs, sowie der photonischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Da die Schaltbarkeit von photonischen Materialien bei der Verwendung von funktionalen Polymeren als Matrix-bildenden Block besonders effektiv verläuft, steht des Weiteren die blockselektive Einführung von *Stimuli-responsiven* Polymeren in PS-*b*-PI Blockcopolymere zur Herstellung funktionaler *Graft*-Blockcopolymere im Vordergrund dieser Arbeit. Hierbei sollen neben der Funktionalisierung vor allem die Auswirkungen auf den Prozess der Selbstanordnung näher untersucht werden.



7 Kumulativer Teil der Dissertation

Alle Ergebnisse, die im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit erzielt wurden, sind bereits in Fachjournalen publiziert worden und werden in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt, sowie ausführlich diskutiert. Die Arbeiten basieren auf der Synthese maßgeschneiderter Blockcopolymere über die anionische Polymerisation und dem gezielten Aufbau wohldefinierter Polymerarchitekturen. Darüber hinaus wird die Selbstanordnung von Blockcopolymeren sowohl in Lösung als auch in der *Bulkphase* in Kombination mit der Schaltbarkeit funktionaler Polymere dazu ausgenutzt, um *smarte* Materialien für eine Anwendung als photonische Materialien und zur gezielten Wirkstofffreisetzung zu generieren. Insgesamt lässt sich dieser kumulative Teil der Dissertation in drei Kapitel gliedern. Im ersten Abschnitt werden verschiedene Strategien zur Generierung photonischer Materialien mit isotropen und anisotropen Strukturfarben auf der Basis ultrahochmolekularer Blockcopolymere vorgestellt. Im Anschluss wird die Modifizierung von klassischen PS-*b*-PI Blockcopolymeren mit funktionalen Einheiten zum Aufbau hochmolekularer *Graft*-Blockcopolymere gezeigt. Final werden die *Stimuli-responsiven* Eigenschaften auf multifunktionale Blockcopolymere übertragen und beispielhaft anhand der gezielten Wirkstofffreisetzung durch das Einwirken verschiedener äußerer Reize auf Blockcopolymer-Mizellen dargestellt.

7.1 Photonische Materialien auf der Basis ultrahochmolekularer Blockcopolymere

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Synthese ultrahochmolekularer Blockcopolymere und der Entwicklung photonischer Materialien, die sowohl winkelabhängige als auch winkelunabhängige Reflexionsfarben in der *Bulkphase* aufzeigen. Die Entwicklung derartiger photonischer Materialien hat in den letzten Jahren an Interesse gewonnen, da sie zum einen die Möglichkeit der gezielten Lichtmodulation bieten und zum anderen Strukturfarben aufweisen, die herkömmlichen anorganischen Pigmenten oder organischen Farbstoffen weit überlegen sind. Wie zuvor ausführlich beschrieben, konzentriert sich die Wissenschaft bisher hauptsächlich auf die Verwendung eindimensionaler photonischer Gele oder hochmolekularer Bürsten-Blockcopolymere als Strategien zur Realisierung Blockcopolymer-basierter photonischer Materialien. Die Synthese linearer ultrahochmolekularer Blockcopolymere zur Generierung photonischer *Bulk*-Materialien oder photonischer Mizellen wurde hingegen bisher kaum erforscht und bietet reichlich Entwicklungsspielraum in der Wissenschaft. Aufbauend auf diesen Konzepten werden in den nächsten Kapiteln verschiedene Synthesestrategien auf Basis der anionischen Polymerisation vorgestellt, die das immense Potential linearer

ultrahochmolekularer Blockcopolymere zur Herstellung isotroper und anisotroper photonischer Materialien in der *Bulkphase* und in Lösung aufzeigen.

7.1.1 Synthese über eine sequenzielle anionische Polymerisation

Lineare ultrahochmolekulare Blockcopolymere sind aufgrund ihrer einzigartigen Fähigkeit zur Selbstanordnung vielversprechende Kandidaten zur Realisierung von ein-, zwei- und dreidimensionalen photonischen Materialien. Da hierfür Domänen mit Periodizitäten von mehr als 120 nm Voraussetzung sind, werden Blockcopolymere mit Molekulargewichten von über 10^6 g/mol benötigt, die aufgrund ihres „lebenden“ Charakters insbesondere über die anionische Polymerisation zugänglich sind.

Ausgehend hiervon, wird im folgenden Abschnitt die Synthese sowie die Charakterisierung von wohldefinierten ultrahochmolekularen PS-*b*-PMMA und PS-*b*-P2VP Blockcopolymeren mit Gesamtmolekulargewichten von bis zu 4.432 kg/mol über die sequenzielle anionische Polymerisation beschrieben. Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese wurde die Selbstanordnung dieser BCP sowohl in der *Bulkphase* als auch in blockselektiven Lösungsmitteln näher untersucht. Hierzu konnte gezeigt werden, dass in selektiven Lösungsmitteln für die polaren Segmente PMMA und P2VP Mizellen mit hydrodynamischen Durchmessern im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts bis hin zum nahen Infrarotbereich (300-1.143 nm) generiert werden konnten. Mit der einhergehenden kolloidalen Kristallisation dieser Mizellen in bestimmten Konzentrationsbereichen konnten durch einfache Variation der Kettenlängen Blockcopolymer-basierte photonische Mizellen mit brillanten winkelabhängigen Reflexionsfarben über den kompletten sichtbaren Bereich des Lichts generiert werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass durch einfaches Trocknen dieser Mizellen die kolloidale Kristallisation unterbunden wird und stattdessen photonische Gläser mit winkelunabhängigen Strukturfarben realisiert werden können. Neben der Selbstanordnung in Lösung wurde ebenfalls die Mikrophasenseparation der PS-*b*-PMMA BCPs in der *Bulkphase* intensiv analysiert. Hierzu konnte gezeigt werden, dass einheitliche sphärische Domänen im Bereich von 70-114 nm erhalten werden, die aufgrund der fehlenden Ordnung isotrope Strukturfarben aufweisen. Abschließend wurde die Anwendung dieser Filme als reversibel schaltbare solvatochromatische photonische Sensoren in der Anwesenheit blockselektiver Lösungsmittel näher untersucht.

Der nachfolgende Artikel wurde unter dem Titel „Bio-Inspired Structural Colors Based on Linear Ultrahigh Molecular Weight Block Copolymers“ in *ACS Applied Polymer Materials*, **2019**, 1, 239-250 veröffentlicht und mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2019) übernommen.

Bio-Inspired Structural Colors Based on Linear Ultrahigh Molecular Weight Block Copolymers

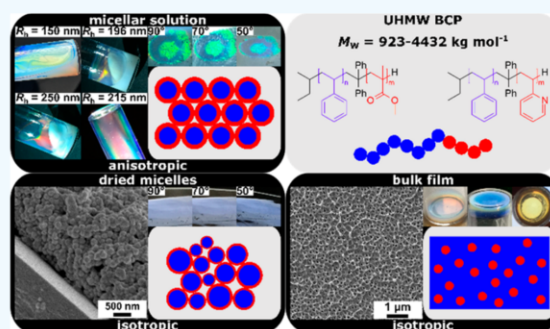
Michael Appold and Markus Gallei*

Ernst-Berl-Institut für Chemical Engineering and Macromolecular Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Ultrahigh molecular weight (UHMW) block copolymers (BCPs) are promising candidates for the fabrication of photonic materials. Here, we demonstrate the synthesis and self-assembly capability of well-defined amphiphilic UHMW BCPs with overall molar masses up to 4432 kg mol⁻¹ obtained via living anionic polymerization. BCP micelles featuring hydrodynamic diameters in the range of the wavelength of the visible light to the near-infrared region (300–1143 nm) are used for colloidal crystal formation. By varying the BCP composition, brilliant structural colors can be observed. Microphase separation of the UHMW BCPs in the bulk state reveals uniform domains and showing blue to green structural color transitions. Finally, we provide examples of how BCP structural control can be used to generate reversibly switchable solvatochromatic optical sensors.

KEYWORDS: anionic polymerization, block copolymers, self-assembly, morphology, photonic materials, micellar photonic crystals, structural colors



INTRODUCTION

In the past several decades, photonic materials have attracted a lot of attention as potential candidates for various optoelectronic applications due to their intrinsic capability to manipulate and control the propagation of visible light.¹ There is a high interest especially in the field of tunable photonic crystals, where the optical properties can be switched upon application of external triggers like solvent, ionic strength, or electric fields.^{2–8} Such materials can consist of periodic domains with varying refractive indices on the length scale half of the wavelength of light forming so-called photonic band gaps.⁹ Due to constructive interference, photonic crystals show intense structural colors that can be described by the law of Bragg.¹⁰ This concept of highly ordered and complex structures is inspired by many animals and plants in nature, for example, as observed in butterfly wings and beetle carapaces similar to the well-characterized opal gemstones.^{11–14} For mimicking these structural colors and the artificial fabrication of photonic materials, periodic domains with dimensions of more than 120 nm are required for the interaction and reflection of visible light.

A convenient strategy for the fabrication of such photonic materials is the self-assembly of rather monodisperse colloidal particles, which can consist of polymers and inorganic or hybrid components.^{15–22} Different techniques, such as vertical decomposition, spin-coating, or ordering by melt-shearing, are

used for colloidal crystallization. Thus, optically interesting materials featuring vivid structural colors can be obtained.²³

Another promising strategy for the formation of photonic materials in soft matter is the use of block copolymers (BCPs). In general, such polymers consist of two or more polymer segments that are covalently connected. Diblock copolymers feature the unique capability for the preparation of interesting structures comprising spheres, cylinders (2D), lamellae (1D), and gyroid structures at the nanoscale. Due to the ability to self-assemble, BCPs pave the way for many important applications, such as nanolithography, as templates for drug delivery, such as membranes or photonic materials.^{24–29} The fabrication of photonic materials on the basis of diblock copolymers is coming with issues as large domain sizes of more than 120 nm are necessary, which again require well-defined ultrahigh molecular weight (UHMW) BCPs with molar masses of more than 10⁶ g/mol.^{1,2} One strategy to increase the corresponding BCP domains is the use of polymer blends.^{30,31} Another approach is swelling of one or both block domains leading to so-called BCP photonic gels. The group of Thomas showed the potential of PS-*b*-P2VP BCPs for the fabrication of lamellar photonic gels (1D), so-called Bragg mirrors. These gels were capable of responding with color changes upon

Received: November 26, 2018

Accepted: January 7, 2019

Published: January 7, 2019

treatment with different counterions, mechanical stress, or organic solvents.^{32–39} Moreover, the selective swelling of one block segment can be accomplished after quaternization of the pyridine moieties and the subsequent adjustment of the lamellar stacks by electrical field^{40–42} or for the preparation of photonic micelles, as reported by the Gröschel group very recently.⁴³ Okamoto et al. used PS-*b*-PI BCPs and selective solvents for polystyrene (PS) and polyisoprene (PI) for the formation of photonic gels.⁴⁴ Alternatively, bottlebrush and dendritic BCPs derived by ring-opening metathesis polymerization (ROMP) were used by Grubbs and Miyake for the preparation of one-dimensional photonic materials.^{45–52} Very recently, Watkins and co-workers reported a route for building isotropic and anisotropic photonic materials on the basis of brush BCPs by controlling the self-assembly kinetics.⁵³ Furthermore, pure polymer-based materials typically feature low refractive index contrast between their domains, which is, however, a basic prerequisite for structural colors. This can be overcome by the incorporation of inorganic components into the BCP domains, such as high refractive nanoparticles.^{54–59}

To fabricate photonic materials on the basis of linear BCPs, very high molar masses are required, which are accessible by controlled or living polymerization techniques.^{60–63} For example, the group of Kishikawa used RAFT polymerization in bulk for the synthesis of PS-*b*-PMMA with molar masses up to 900 kg mol^{−1} and capitalized the block copolymerization-induced self-assembly for the formation of photonic materials.⁶⁴ Besides the controlled polymerization methods, the anionic polymerization is a promising route for the synthesis of UHMW BCPs with narrow molar mass distributions.^{65–68} Recently, our group reported on the synthesis of poly(4-methylstyrene)-*block*-polyisoprene ($M_w = 1101\text{--}2033$ kg mol^{−1}) by a one-step anionic copolymerization for the fabrication of photonic materials.⁶⁹

A very elegant approach for the formation of BCP photonic crystals is the self-assembly of block copolymer micelles. In selective solvents, block copolymers self-assemble into various nanostructures like patchy particles, cylindrical or spherical micelles, consisting of a collapsed core and a swollen corona.^{70–72} Therefore, BCP micelles can be used as nanoparticles with the intrinsic capability to self-assemble into particle stacks similarly to a colloidal crystallization of hard spheres. For instance, Poutanen et al. used micelles of quaternized PS-*b*-P2VPs for the fabrication of micellar photonic crystals and fluids.⁴³ The group of Urban synthesized amphiphilic BCPs with molar masses in the range of 910–1980 kg mol^{−1} for the formation of temperature-induced switchable micellar photonic fluids.⁷³ Another approach for the preparation of BCP-based nanoparticles relies on the polymerization or particle formation using miniemulsion techniques. For example, the Landfester group prepared BCP-based (loaded) nanocapsules featuring average sizes of higher than 150 nm.^{74–79} In general, the formation of micellar photonic crystals has not been actively studied so far. Especially, photonic crystals based on linear diblock copolymers with vivid structural colors in the dry state, i.e., without the presence of any solvent, have not been investigated in detail.

In this study, we describe the self-assembly of UHMW BCPs in organic solvents and in the bulk state for the fabrication of micellar photonic crystals and BCP bulk materials with photonic properties. For this purpose, UHMW PS-*b*-PMMA and PS-*b*-P2VP with molar masses in the range of 923–4432 kg mol^{−1} are synthesized via sequential anionic polymerization.

The formation of BCP micelles in different solvents is investigated, leading to hydrodynamic diameters in the range of 300–1143 nm. The concentration of micellar solution is varied for optimizing the micellar photonic crystal formation, showing brilliant angle-dependent structural colors. Structural colors can be tuned from green over orange to red simply by varying the molecular weight of the corresponding BCPs. Furthermore, the microphase separation of UHMW PS-*b*-PMMA with PMMA as a sphere-forming block segment is investigated revealing uniform domains in the range of 70–114 nm. These BCP bulk films and dried photonic micellar stacks feature blue to green structural colors stemming from disordered particle scattering. The herein investigated BCPs can be used as solvatochromatic sensors in the presence of organic solvents.

EXPERIMENTAL SECTION

Sequential Anionic Block Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate or 2-Vinylpyridine. Exemplary Synthesis of a Poly(styrene-*block*-methyl methacrylate) Featuring a Molar Mass of 1391 kDa (PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆). In an ampule equipped with a stirring bar, 10 mg (0.24 mmol, 192 equiv) of LiCl and 1000 mg (9.59 mmol, 7805 equiv) of styrene were dissolved in 60 mL of dry THF, and the solution was cooled down to −80 °C. The polymerization was initiated by the quick addition of 95 μL of *s*-BuLi (0.0012 mmol, 1 equiv, 0.013 M solution in hexane) with a syringe. The solution was stirred for 1 h to ensure complete conversion of styrene before an aliquot of the solution was taken from the ampule for characterization of the PS segment, and the PS macro-anions were terminated by the addition of methanol. Then, 87 μL of DPE (0.0025 mmol, 2 equiv, 0.028 M solution in THF) was added to the ampule, and the solution was stirred for 1 h at room temperature. After 1 h of being stirred at −80 °C, 230 mg (2.23 mmol, 1869 equiv) of MMA was added to the solution and stirred for 24 h. After a small amount of degassed methanol was added, the polymer was poured into a 10-fold excess of water. The polymer was collected by filtration, washed with water, and dried in vacuum (yield, 1096 mg, 89.1%).

SEC (vs PS). PS: $M_n = 1\,088\,000$ g mol^{−1}. $M_w = 1\,186\,000$ g mol^{−1}. $\bar{D} = 1.09$.

PS-*b*-PMMA: $M_n = 1\,184\,000$ g mol^{−1}. $M_w = 1\,391\,000$ g mol^{−1}. $\bar{D} = 1.18$.

¹H NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃, δ in ppm): 7.18–6.91 (br, H_{4/5}), 6.78–6.33 (br, H₃), 3.60 (br, H₂), 2.24–0.83 (alkyl).

Exemplary Synthesis of a Poly(styrene-*block*-2-vinylpyridine) Featuring a Molar Mass of 1418 kDa (PS₁₂₂₃₄-*b*-P2VP₂₃₆₄). In an ampule equipped with a stirring bar, 10 mg (0.24 mmol, 194 equiv) of LiCl and 1000 mg (9.60 mmol, 7902 equiv) of styrene were dissolved in 60 mL of dry THF, and the solution was cooled down to −80 °C. The polymerization was initiated by the quick addition of 93 μL of *s*-BuLi (0.0012 mmol, 1 equiv, 0.013 M solution in hexane) with a syringe. The solution was stirred for 1 h to ensure complete conversion of styrene before an aliquot of the solution was taken from the ampule for characterization of the PS segment. The PS macro-anions were terminated by the addition of methanol. Then, 86 μL of DPE (0.0024 mmol, 2 equiv, 0.028 M solution in THF) was added to the ampule, and the solution was stirred for 1 h at room temperature. After 1 h of being stirred at −80 °C, 215 mg (2.05 mmol, 1683 equiv) of 2VP was added to the solution and stirred for 24 h. After a small amount of degassed methanol was added, the polymer was poured into a 10-fold excess of water. The polymer was collected by filtration, washed with water, and dried in vacuum (yield, 1160 mg, 95.5%).

SEC (vs PS). PS: $M_n = 1\,151\,000$ g mol^{−1}. $M_w = 1\,274\,000$ g mol^{−1}. $\bar{D} = 1.1$.

PS-*b*-2VP: $M_n = 1\,216\,000$ g mol^{−1}. $M_w = 1\,418\,000$ g mol^{−1}. $\bar{D} = 1.17$.

¹H NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃, δ in ppm): 8.39–8.14 (br, H₁₁), 7.18–6.26 (br, H_{3,4,5,8,9,10}), 2.50–1.24 (alkyl).

Scheme 1. Sequential Anionic Block Copolymerization of Styrene (S) and Methyl Methacrylate (MMA) (Pathway 1) or 2-Vinylpyridine (2VP) (Pathway 2) in THF in the Presence of LiCl at Low Temperature To Yield UHMW PS-*b*-PMMA and PS-*b*-P2VP

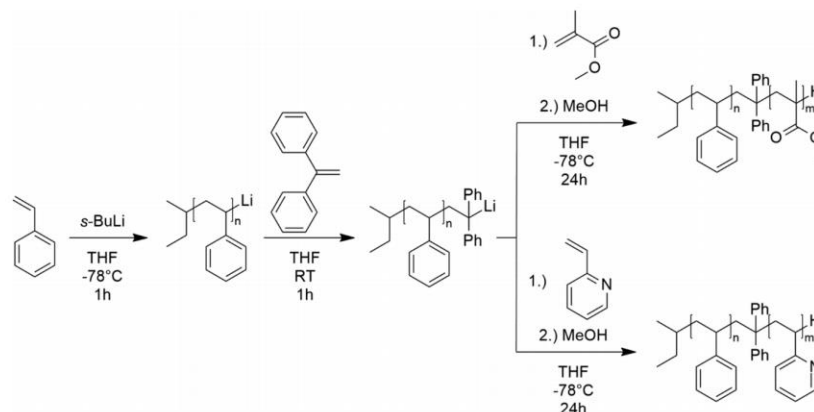


Table 1. Molecular Weights, Dispersity Indices, and Volume Ratio of All Block Copolymers Synthesized in This Study

	polymer	M_n^a (kg mol ⁻¹)	M_w^a (kg mol ⁻¹)	\bar{D}^a	M_w^b (kg mol ⁻¹)	$\Phi_{P1/P2}^c$
1	PS ₈₀₁₅	789	835	1.06		
2	PS ₈₀₁₅ - <i>b</i> -PMMA ₈₈₂	833	912	1.09	923	91/9
3	PS ₁₀₁₉₃	995	1062	1.07		
4	PS ₁₀₁₉₃ - <i>b</i> -PMMA ₉₅₁	1062	1223	1.15	1157	93/7
5	PS ₁₆₅₇₆	1611	1726	1.07		
6	PS ₁₆₅₇₆ - <i>b</i> -PMMA ₈₂₃	1443	1782	1.24	1809	96/4
7	PS ₁₁₃₈₄	1088	1186	1.09		
8	PS ₁₁₃₈₄ - <i>b</i> -PMMA ₁₁₇₆	1184	1391	1.18	1303	92/8
9	PS ₂₁₂₄₅	1786	2213	1.24		
10	PS ₂₁₂₄₅ - <i>b</i> -PMMA ₁₃₄₆	2199	2642	1.20	2347	95/5
11	PS ₁₂₂₃₄	1151	1274	1.11		
12	PS ₁₂₂₃₄ - <i>b</i> -P2VP ₂₃₆₄	1216	1418	1.17	1523	85/15
13	PS ₁₂₂₈₀	1053	1279	1.21		
14	PS ₁₂₂₈₀ - <i>b</i> -P2VP ₈₇₁	802	1125	1.40	1371	94/6
15	PS ₃₄₃₉₀	2703	3582	1.33		
16	PS ₃₄₃₉₀ - <i>b</i> -P2VP ₈₀₈₄	2769	3751	1.35	4432	82/18

^aMolecular weight determined by SEC (PS standards, THF). ^bMolecular weight determined by combination of SEC measurements and ¹H NMR spectroscopy. ^cThe volume fraction of the block segments was estimated using the densities 1.04, 1.18, and 1.15 g cm⁻³ for PS, PMMA, and P2VP, respectively (1, PS; 2, P2VP/PMMA).

Preparation of BCP Micelles. For the preparation of the micellar photonic crystals, the corresponding PS-*b*-P2VP samples (40 mg) were dissolved in THF (0.4 mL), and methanol (0.25 mL) was added dropwise during stirring. In the case of the PS-*b*-PMMA BCPs, 80 mg of the polymer was dissolved in 0.2 mL of THF, and 1 mL of acetone was added dropwise during stirring. For TEM and DLS measurements, the PS-*b*-P2VP and PS-*b*-PMMA micelles were diluted by dropwise addition with the 20-fold volume of methanol and acetone, respectively. The micellar solution was drop-cast on a carbon-coated copper grid, followed by drying under ambient conditions for TEM investigations.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis and Characterization of UHMW BCPs. For the fabrication of photonic materials, UHMW BCPs with molecular weights of more than 10⁶ g mol⁻¹ and defined composition are basic prerequisites. For this purpose, BCPs consisting of PS and poly(methyl methacrylate) (PMMA) or poly(2-vinylpyridine) (P2VP) as a second block segment were prepared. PS-*b*-PMMA and PS-*b*-P2VP were obtained by sequential anionic polymerization in THF starting from

styrene as the monomer with *sec*-butyllithium (*s*-BuLi) as the initiator at low temperatures, as shown in Scheme 1. Afterward, the polystyrylanions were end-capped with 1,1'-diphenylethylene (DPE) prior to the addition of MMA or 2VP for the preparation of the second block.

The corresponding PS-*b*-PMMA and PS-*b*-P2VP BCPs were characterized with respect to their molar masses and compositions by size exclusion chromatography (SEC) and ¹H NMR spectroscopy (Figures S1–S16). All obtained data comprising M_n , M_w and dispersity index values, \bar{D} , for the investigated PS precursors, PS-*b*-PMMA, and PS-*b*-P2VP BCPs within this study are compiled in Table 1. For better comparison, the polymer samples were classified by subscript numbers, indicating the degree of polymerization.

As can be concluded from these results, the molecular weights (M_w) for the BCPs obtained by sequential anionic polymerization were in the range of 923–4432 kg mol⁻¹. Despite the UHMWs of the BCPs, good control over the anionic polymerization was evidenced, as indicated by narrow molar mass distributions with \bar{D} in the range of 1.06–1.20 for

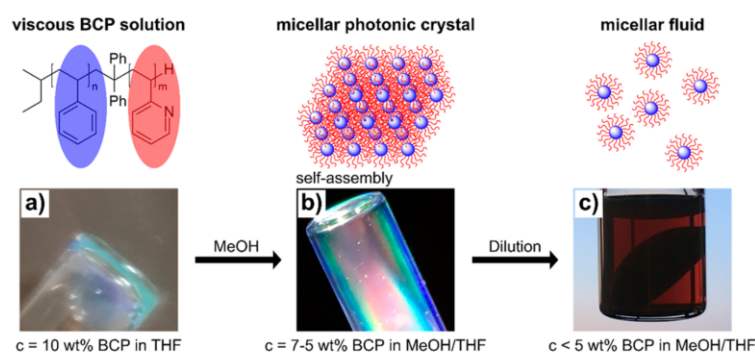


Figure 1. Preparation of micellar photonic crystals from PS-*b*-P2VP BCPs. Starting from 10 wt % BCP in THF (a), the dropwise addition of methanol leads to micellar photonic crystals with 5–7 wt % BCP in a mixture of THF and methanol (b) by self-assembly. Further dilution of the micellar solution leads to micellar fluids (c).

the PS-*b*-PMMA and 1.17–1.40 for the PS-*b*-P2VPs. The increasing \bar{D} values for the latter were caused by the decreasing solubility of the P2VP block segments with increasing molecular weights. Moreover, due to the long reaction time and very low concentration of initiator and propagating species, traces of oxygen played a role and some anionic chain coupling took place (content was determined to be below 5 wt %), which lead to a weak second molar mass distribution, as obtained by SEC measurements.

The molecular weight distributions of all polymers and BCPs after sequential anionic polymerization were obtained by SEC in THF vs PS standards (Figures S1–S8). All molar mass distributions for the BCPs, i.e., PS-*b*-PMMA and PS-*b*-P2VP (red lines), revealed a shift toward higher molar masses compared to the PS macroinitiator (black lines). This proves the successful BCP formation without significant termination of the PS anionic macro initiator. Additionally, molar masses and the overall composition of all BCPs used in this study were calculated from the corresponding ^1H NMR spectra at the signal area of 6.2–7.2 ppm for PS and at 3.6 ppm for PMMA. The calculated molar masses and volume fractions of PS and PMMA/P2VP are additionally given in Table 1. Comparison of the results for the overall molecular weights as determined by SEC and values obtained after calculation from the corresponding ^1H NMR spectra led to a slight discrepancy of the obtained values, especially in the case of the PS-*b*-P2VP BCPs. This can be explained by the fact that SEC is a relative method with PS, as standards and hydrodynamic radii for the amphiphilic PS-*b*-P2VP and hydrophobic PS-*b*-PMMA BCPs differ compared to PS homopolymers. In summary, ^1H NMR spectra featured all characteristic signals for PS (protons 3–5 in Figure S9) and PMMA (proton 8 in Figure S9), proving, together with the results obtained by SEC measurements, the successful formation of the UHMW (amphiphilic) BCPs.

The thermal properties of the BCPs were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) measurements (Figures S17–S24). DSC measurements for all polymers used in this study revealed only one visible glass transition temperature at 105 or 106 °C for PS and PMMA or P2VP, which was expected. Despite the successful formation of UHMW BCPs, it cannot be distinguished between the T_g values of PS and PMMA or P2VP because they are all in the same temperature range, i.e., 100 °C for PS, 105 °C for PMMA, and 100 °C for P2VP.^{80,81}

In summary, SEC, DSC, and ^1H NMR spectroscopy measurements evidence that UHMW BCPs were successfully synthesized by sequential anionic polymerization. The fabrication of photonic materials based on micellization in polar organic solvents will be shown in the next section followed by a detailed study about the microphase separation in the bulk state for the herein described UHMW BCPs.

Preparation and Characterization of BCP Micelles.

For the fabrication of micellar photonic crystals, three key parameters were necessary, (i) BCPs with molecular weights of more than 10^6 g mol^{-1} , (ii) narrow molecular weight distributions for nearly monodisperse micelles, and (iii) the optimum concentration to fine-tune the molecular distance between the micelles. For this purpose, the BCPs PS-*b*-P2VP and PS-*b*-PMMA were dissolved in THF, which is a good solvent for both block segments. Highly viscous solutions of PS-*b*-P2VP (10 wt % in THF) and for PS-*b*-PMMA BCPs (40 wt % in THF) have thus been obtained. Afterward, a more suitable solvent for the polar segment compared to PS, i.e., PMMA or P2VP, was added dropwise under stirring. In the case of PS-*b*-P2VP, methanol was added, while for PS-*b*-PMMA, acetone was used as the polar solvent. For the fabrication of BCP-based micellar photonic crystals, the BCPs in polar solvents have to form 3D periodic structures. In order to build such a structure, the distance between the micelles, i.e., the entanglement capabilities, of the more swollen BCP chains render the distance between the micelles. Moreover, according to Bragg's law of diffraction and similar to classical colloidal crystallization, it is assumed that low mobility of the micelles seems to be of utmost importance. Experimentally, we found an optimum for BCP micelle concentration in the range of 5–7 wt % in a mixture of THF and methanol or acetone, where micellar stacking occurred, and micellar photonic crystals with brilliant structural colors were formed (Figure 1b). By further dilution of the micellar dispersion, the viscosity decreases, and it is assumed that the molecular distance between the micelles increases further, hence suppressing the micellar colloidal crystallization. For the fully diluted micelles, i.e., diluted P2VP or PMMA corona chains having a collapsed PS core, the high BCP micelle mobility led to photonic fluids featuring a red color (Figure 1c). The formation of micellar photonic crystals and micellar fluids is schematically given in Figure 1 (top) along with the observed structural colors of the viscous liquids or dispersions (bottom).

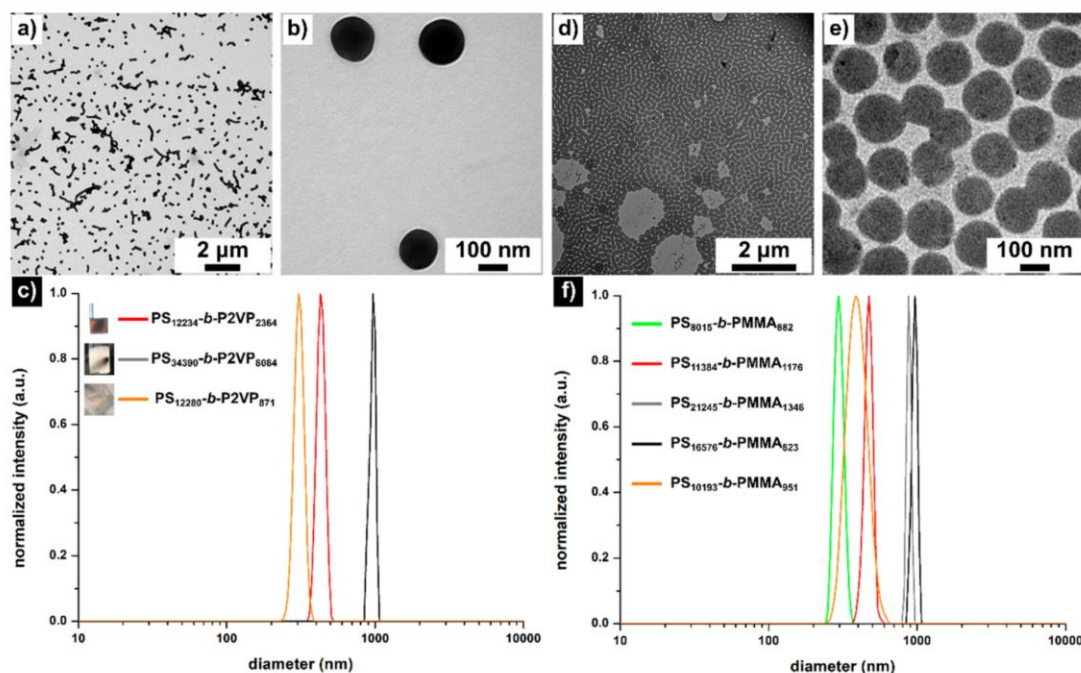


Figure 2. (a, b) TEM images of BCP micelles of $\text{PS}_{12234}\text{-}b\text{-P2VP}_{2364}$ obtained after drop-casting on carbon-coated copper grids. Scale bars correspond to 2 μm (a) and 100 nm (b). (c) Size distribution of $\text{PS}_{12280}\text{-}b\text{-P2VP}_{871}$ (orange line), $\text{PS}_{12234}\text{-}b\text{-P2VP}_{2364}$ (red line), and $\text{PS}_{34390}\text{-}b\text{-P2VP}_{8084}$ (black line) micelles in methanol obtained by DLS measurements at 25 $^{\circ}\text{C}$. (d, e) TEM images of BCP micelles of $\text{PS}_{8015}\text{-}b\text{-PMMA}_{882}$ obtained after drop-casting on carbon-coated copper grids. Scale bars correspond to 2 μm (d) and 100 nm (e). (f) Size distribution of $\text{PS}_{8015}\text{-}b\text{-PMMA}_{882}$ (green line), $\text{PS}_{10193}\text{-}b\text{-PMMA}_{951}$ (orange line), $\text{PS}_{11384}\text{-}b\text{-PMMA}_{1176}$ (red line), $\text{PS}_{21245}\text{-}b\text{-PMMA}_{1346}$ (gray line), and $\text{PS}_{16576}\text{-}b\text{-PMMA}_{823}$ (black line) micelles in acetone determined by DLS measurements at 25 $^{\circ}\text{C}$.

All BCP micelles used within this study were characterized by TEM and DLS measurements to determine the particle size in the dried state and the hydrodynamic diameter in solution. Therefore, the micelles were further diluted to a concentration of <1 wt %. TEM images were obtained after drop-casting on carbon-coated copper grids. In Figure 2, TEM images of $\text{PS}_{12234}\text{-}b\text{-P2VP}_{2364}$ (Figure 2a,b) and $\text{PS}_{8015}\text{-}b\text{-PMMA}_{882}$ (Figure 2d,e) micelles in methanol and acetone, respectively, are shown. From these investigations, it can be concluded that spherical micelles with a nearly uniform size of 184 ± 6 and 150 ± 7 nm were obtained. The TEM images of all other BCP micelles are shown in Figure S25–S27, also showing spherical particles. Additionally, the micelles were characterized by DLS measurements either in methanol or acetone. The size distributions of $\text{PS-}b\text{-P2VP}$ and $\text{PS-}b\text{-PMMA}$ BCPs are shown in Figure 2c,f, respectively. Obviously, all BCP micelles prepared and investigated within this study feature a narrow distribution with respect to the hydrodynamic diameters in the corresponding solutions. The micelles are uniform in size, as reflected by the low dispersity index values in the range of 1.06–1.40. This especially counts for the $\text{PS-}b\text{-PMMA}$ samples due to the comparably better solubility of high molar mass PMMA in contrast to P2VP.

The results of the particle sizes in the dried state and in solution obtained by TEM and DLS, respectively, are summarized in Table 2. Despite the high entanglement of the UHMW BCPs, the very long chains were able to self-assemble into very large micelles. While the sizes of the BCP micelles in polar media yielded hydrodynamic diameters in the range of 300–1143 nm, much smaller diameters in the range of

Table 2. Diameters d and Standard Deviations σ Derived from DLS and TEM Measurements for BCP Micelles

	polymer	d_{DLS} (nm)	σ_{DLS} (nm)	d_{TEM} (nm)	σ_{TEM} (nm)
1	$\text{PS}_{8015}\text{-}b\text{-PMMA}_{882}$ ^b	300	1	150	7
2	$\text{PS}_{10193}\text{-}b\text{-PMMA}_{951}$ ^b	392	4	181	6
3	$\text{PS}_{16576}\text{-}b\text{-PMMA}_{823}$ ^b	1001	14	445	57
4	$\text{PS}_{11384}\text{-}b\text{-PMMA}_{1176}$ ^b	500	5	225	20
5	$\text{PS}_{21245}\text{-}b\text{-PMMA}_{1346}$ ^b	927	16	382	20
6	$\text{PS}_{12234}\text{-}b\text{-P2VP}_{2364}$ ^a	431	6	184	6
7	$\text{PS}_{34390}\text{-}b\text{-P2VP}_{8084}$ ^a	1143	26	503	22
8	$\text{PS}_{12280}\text{-}b\text{-P2VP}_{871}$ ^a	308	3	168	9

^aSize distribution was measured by DLS in methanol. ^bSize distribution was measured by DLS in acetone.

150–503 nm were obtained for the dried micelles as part of the micellar stacks. This can be explained by the fact that DLS investigations determine the hydrodynamic diameters, which are in general larger than the diameter of dried micelles after polymer corona collapse. However, it has to be taken into account, that the laser of the used DLS setup featured a wavelength of 633 nm. So, it was not possible to determine hydrodynamic diameters of the respective BCP micelles larger than the wavelength of the used DLS laser. For the micelles having hydrodynamic diameters smaller than 600 nm, the DLS results were in good agreement with the results of the UHMW BCPs, as investigated by TEM measurements.

The investigated micelles in the dried state and in solution as obtained by TEM and DLS measurements for the UHMW

BCPs consisting of PS and PMMA or P2VP proved the existence of very large self-assembled uniform spherical objects at the nanoscale. In the following section, the optical properties of the micelles and micellar stacks will be discussed in more detail.

Optical Properties of BCP Micelles in Solution. Self-assembly of the UHMW PS-*b*-PMMA in acetone and PS-*b*-P2VP in methanol afforded micelles, which are larger than 150 nm in the dried state and larger than 300 nm in solution. As estimated by Bragg's law of diffraction, considering the wavelength λ , the incidence angle α , the average refractive index n_{eff} and the distance d between parallel lattice planes, the micelles in solution should be capable of interacting with electromagnetic radiation ranging from visible light to infrared. In contrast to these swollen micelles, the dried micelles should be able to interact with ultraviolet radiation, visible light, and near-infrared.

$$\lambda = 2dn_{\text{eff}}\sin(\alpha)$$

Besides the size of the domains, the refractive index contrast between the periodically ordered domains has to be taken into account for the preparation of micellar photonic crystals. Considering the refractive indices of $n_{\text{PS}} = n_{\text{P2VP}} = 1.59$ and $n_{\text{PMMA}} = 1.49$ for the block segments PS, P2VP, and PMMA, and values of $n_{\text{MeOH}} = 1.33$ and $n_{\text{acetone}} = 1.36$ for methanol and acetone, we have a system composed of a comparably high refractive index polymer surrounded by a solvent with a lower refractive index. Therefore, the swollen material features a refractive index contrast between the collapsed BCP segment and the swollen BCP segment. Due to the size of the underlying particles and the corresponding refractive index contrast, the micelles are capable of interacting with visible light according to Bragg's law of diffraction. On the basis of this theory, vivid structural colors can be observed for the BCP micelles in solution with the naked eye, as shown in Figure 3.

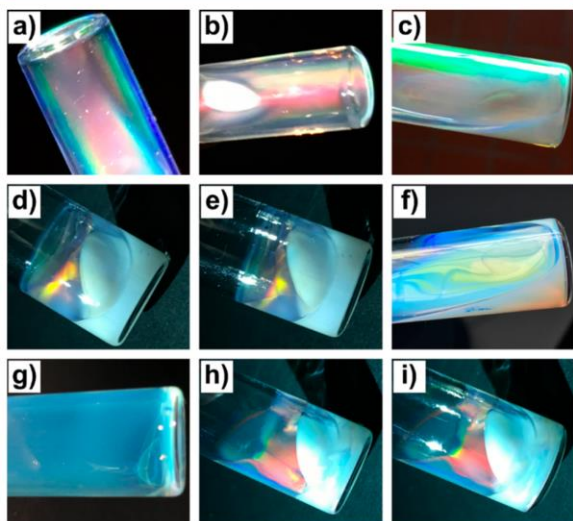


Figure 3. Photographs of the micellar photonic crystals of PS-*b*-P2VP and PS-*b*-PMMA. (a–c) Photographs of the BCP micelles of PS₁₂₂₃₄-*b*-P2VP₂₃₆₄ in methanol ($c = 7$ wt %). (d, e) Photographs of the BCP micelles of PS₁₀₁₉₃-*b*-PMMA₉₅₁ in acetone. (f, g) Photographs of the BCP micelles of PS₈₀₁₅-*b*-PMMA₈₈₂ in acetone. (h, i) Photographs of the BCP micelles of PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆ in acetone.

For example, UHMW BCP micelles of PS₈₀₁₅-*b*-PMMA₈₈₂ having a hydrodynamic diameter of 300 ± 1 nm featured an intensive green reflection color (Figure 3f,g), whereas PS₁₀₁₉₃-*b*-PMMA₉₅₁ micelles having a hydrodynamic diameter of 392 ± 4 showed yellow to orange reflection colors (Figure 3d,e) at an angle of view of 90° , respectively. On the other hand, the larger micelles of PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆ (Figure 3h,i) and PS₁₂₂₃₄-*b*-P2VP₂₃₆₄ (Figure 3a–c) with hydrodynamic diameters of 500 ± 5 and 431 ± 6 nm featured red reflection colors at an angle of view of 90° , respectively.

Furthermore, the optical properties of the BCP micelles were measured by UV/vis spectroscopy in the range of 350–1000 nm. The corresponding UV/vis spectra of samples PS₈₀₁₅-*b*-PMMA₈₈₂, PS₁₀₁₉₃-*b*-PMMA₉₅₁, PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆, and PS₁₂₂₃₄-*b*-P2VP₂₃₆₄ micelles in acetone or in methanol are given in Figure 4. All spectra were recorded at an incidence angle of 90° .

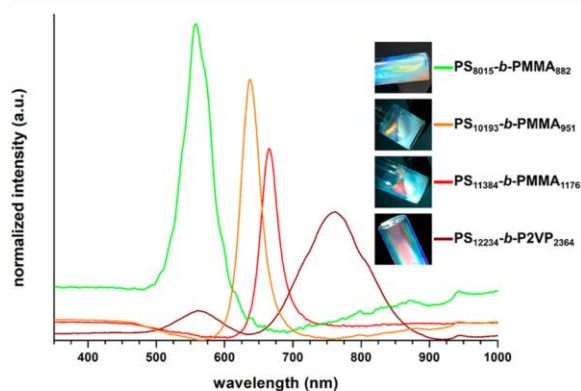


Figure 4. UV/vis spectra of PS₈₀₁₅-*b*-PMMA₈₈₂ (green line), PS₁₀₁₉₃-*b*-PMMA₉₅₁ (orange line), PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆ (red line), and PS₁₂₂₃₄-*b*-P2VP₂₃₆₄ (brown line) micellar photonic crystals in methanol/acetone measured at an angle of view of 90° .

As a result, micelles prepared by PS₈₀₁₅-*b*-PMMA₈₈₂ showed a reflection maximum at a wavelength of 560 nm, indicating a green reflection color, which is in good accordance with the green color of the micelles, as shown on the photographs in Figure 4. PS₁₀₁₉₃-*b*-PMMA₉₅₁ micelles have a reflection maximum in the orange range of the spectrum at a wavelength of 635 nm. This reflection peak is again in good agreement with the orange color of the corresponding BCP micelles. Additionally to these findings, the larger micelles of PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆ and PS₁₂₂₃₄-*b*-P2VP₂₃₆₄ show a Bragg reflection at a wavelength of 670 and 765 nm, respectively, which is in good accordance to the red color of the BCP micelles. Consequently, the wavelength of the reflected color increases with increasing size of the BCP micelles, as obtained by DLS measurements (Table 2). The color of the reflected light ranged from green over orange to red by tailoring the size of the prepared BCP micelles simply by varying the molecular weight of the UHMW BCPs.

Additionally, and to further prove the presence of a structural color based on spherical components, the angle-dependency of the reflection color was exemplarily investigated for sample PS₈₀₁₅-*b*-PMMA₈₈₂. For this purpose, one drop of the micelles in acetone was placed between two glass plates under shearing, and angle-dependent UV/vis measurements

were carried out with a goniometer. In contrast to swollen BCP micelles with typical chain lengths ($<100 \text{ kg mol}^{-1}$), these BCP-based micellar solutions were highly viscous because of the high entanglement of the very long corona chains, leading to a comparatively high mechanical stability of the photonic films. Therefore, it was possible to accomplish colloidal crystallization induced by application of some mechanical stress, like shearing, which would alter BCP-based micelles featuring low molar masses. Nevertheless, we assume the behavior of the colloidal crystal stacks to act as a viscous liquid, similar to elastomeric core/shell particle architectures and films thereof without any matrix cross-linkers.⁸² The corresponding reflectance spectra at different angles of view are given in Figure 5. By decreasing the incidence angle from 90° over 80° ,

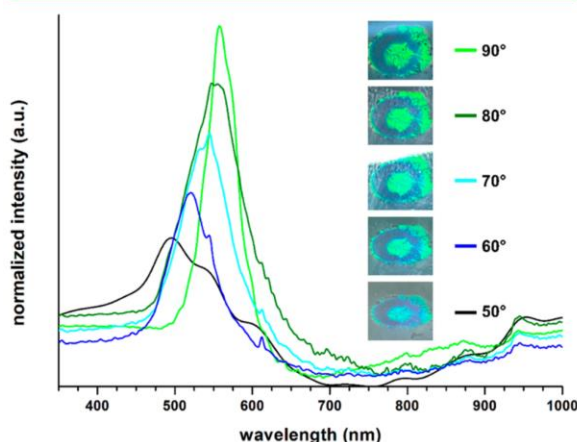


Figure 5. UV/vis spectra of $\text{PS}_{8015}\text{-}b\text{-PMMA}_{882}$ micellar photonic crystals in acetone measured at an angle of view of 90° (green line), 80° (dark green line), 70° (cyan line), 60° (blue line), and 50° (black line).

70° , and 60° up to 50° , the reflection peak followed a blue shift from 560 over 555, 550, and 525–490 nm, as also shown for

the small photographs of the deposited micelles in Figure 5. These results are also in good agreement with Bragg's law. In summary, the BCP micelles with almost monodisperse sizes revealed brilliant angle-dependent reflection colors according to Bragg's law of diffraction.

Photonic Properties of BCP Micelles in the Bulk State.

In the next step, the micellar solutions were deposited as thin films on a glass substrate by drop-casting and subsequent shearing. After evaporation of the solvent at room temperature, the morphology of the dried micelles was investigated by SEM measurements (Figure 6). The topography and the cross-section of the dried micellar films of sample $\text{PS}_{12234}\text{-}b\text{-P2VP}_{2364}$ are given in Figure 6b,c, respectively. As can be concluded from Figure 6, the spherical micelles self-assemble in three-dimensional micellar stacks simply by drying. However, the micelles are not uniform in size ($d = 180 \pm 23 \text{ nm}$), and therefore, no perfect ordering like in opal films is possible. Due to the fact that micelles are dynamic systems and that we have a solvent mixture of THF and methanol with different evaporation rates, some micelles will collapse or aggregate during the drying procedure, resulting in less monodisperse spherical particles. Nevertheless, the films of the dried micelles show a blue structural color due to diffuse scattering where every single spherical micelle acts as a scattering center. To further prove the diffuse scattering colors, the optical properties were measured by UV/vis spectroscopy at an angle of view of 45° . Exemplarily, the UV/vis spectrum of $\text{PS}_{12234}\text{-}b\text{-P2VP}_{2364}$ is shown in Figure 6a, revealing a peak maximum at a wavelength of 520 nm, which is in good accordance to the blue structural color. In summary, we were able to fabricate anisotropic photonic materials on the basis of micellar solutions and isotropic photonic materials simply by drying the BCP micelles.

Bulk Morphology of UHMW Block Copolymers Films.

Within this section, investigations on the bulk morphologies of the BCP films will be discussed. Because of the identical refractive index values of PS and P2VP, which are a basic prerequisite for structural colors, this part of the work will focus on PS-*b*-PMMA BCPs only. First, the BCP morphologies

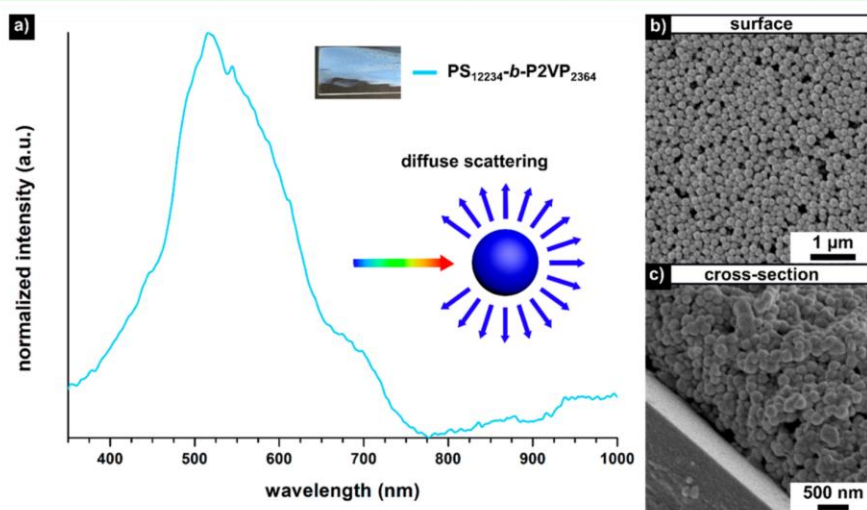


Figure 6. (a) UV/vis spectra of $\text{PS}_{12234}\text{-}b\text{-P2VP}_{2364}$ dried micellar stacks measured at an angle of view of 45° . Diffuse scattering of light at a spherical domain is shown schematically. SEM measurements of the cross-section (c) and the surface (b) of the dried micelles.

in the bulk state will be investigated. All obtained morphologies of UHMW samples of PS-*b*-PMMA were investigated by SEM measurements. For this purpose, the BCP samples were solution-cast from THF for film preparation in the bulk state. The BCP disks had a diameter of 1.5 cm and a thickness of approximately 1 mm (see the Experimental section). Afterward, the bulk films were exposed in a solvent atmosphere of THF in a desiccator for 1 week, followed by drying in vacuum at room temperature. As reported in another study dealing with UHMW BCP samples, this annealing time led to an increased order for the BCP morphology. In general, microphase separation of such UHMW BCPs could be accomplished by solvent annealing methods.^{69,83,84} Compared to this, in solution and the swollen state, UHMW BCP chains featured a higher mobility, and by increasing the annealing time in a solvent atmosphere (and the application of shear forces), the entangled chains were able to self-assemble, forming colloidal crystal stacks. Finally, the BCP samples were freeze-fractured prior to the SEM measurements. In Figure 7,

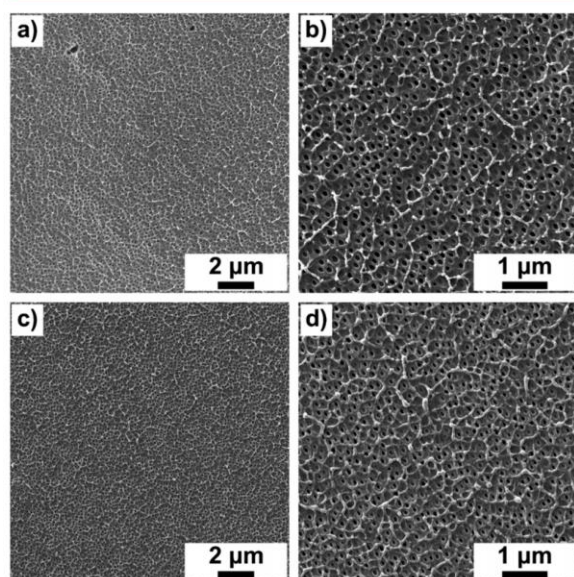


Figure 7. Cross-sectional SEM micrographs of the polymers PS₁₆₅₇₆-*b*-PMMA₈₂₃ (a, b) and PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆ (c, d). Bulk UHMW BCP films were solution-cast from THF followed by freeze-fracturing. Scale bars correspond to 2 (a, c) and 1 μm (b, d).

exemplarily SEM images of the cross-section of PS₁₆₅₇₆-*b*-PMMA₈₂₃ (a,b) and PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆ (c,d) are shown, revealing pores in a matrix. For further investigation, exemplarily TEM measurements of sample PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆ were performed (Figure S28). For this purpose, the bulk BCP film was ultramicrotomed into thin sections of 50–70 nm in thickness and contrasted with ruthenium tetroxide for selective staining of the PS block. The dark matrix can be assigned to PS and the bright spheres to the holes. Additionally, black spherical domains with a size of 100 nm can be observed, indicating holes that were cut nearly at the middle. As a result, only the largest round slices (black) correspond to the true size of the spherical pores, while outer regions of the cut domains appear smaller and bright (upper or lower part of the spherical pores). The SEM measurements of

the samples PS₈₀₁₅-*b*-PMMA₈₈₂ and PS₁₀₁₉₃-*b*-PMMA₉₅₁ also reveal a spherical morphology, which is shown in Figure S29. According to the determined compositions for the polymers given in Table 1, these findings were in excellent agreement with expectations because of the volume fractions of PS in the range of 91–96% and PMMA in the range of 4–9%. The diameter of the spherical pores was determined from the SEM images (Figure 2) to be 114 ± 12 nm for PS₁₆₅₇₆-*b*-PMMA₈₂₃ and 102 ± 6 nm for PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆. In contrast to these very large spherical domains, the samples PS₈₀₁₅-*b*-PMMA₈₈₂ and PS₁₀₁₉₃-*b*-PMMA₉₅₁ show smaller spheres with diameters of 70 ± 7 and 68 ± 7 nm, respectively. These findings would be expected due to the fact that PS₁₆₅₇₆-*b*-PMMA₈₂₃ and PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆ have much higher molecular weights than the other two BCPs (samples 2 and 4 in Table 1). All UHMW PS-*b*-PMMA BCPs self-assemble into similar spherical porous morphologies, showing disordered spherical pores of uniform size. Therefore, a value for the average core-to-core distance cannot be given.

Optical Properties of UHMW Block Copolymer Films.

The investigated bulk morphologies as derived by SEM measurements for UHMW BCPs proved the formation of disordered but uniform spherical porous domains for all PS-*b*-PMMA samples in the range of 68–114 nm. For comparison of all obtained diameters of the domains for all BCPs, values are compiled in Table 3.

Table 3. Spherical Diameters d and Standard Deviations σ Derived from SEM Measurements for PS-*b*-PMMA Bulk Films

	polymer ^a	d_{SEM} (nm)	σ_{SEM} (nm)
1	PS ₈₀₁₅ - <i>b</i> -PMMA ₈₈₂	70	7
2	PS ₁₀₁₉₃ - <i>b</i> -PMMA ₉₅₁	68	7
3	PS ₁₆₅₇₆ - <i>b</i> -PMMA ₈₂₃	114	12
4	PS ₁₁₃₈₄ - <i>b</i> -PMMA ₁₁₇₆	102	6

^aBCP film was solution-cast from THF.

As summarized in Table 3, the UHMW BCPs self-assemble into uniform domains with domain sizes of 68–114 nm in the bulk state. Again, due to the large size of the underlying spherical domains, the BCP films are capable of interacting with the visible light. As a result, vivid structural colors can be observed for these freestanding BCP films, as shown in Figure 8.

Freestanding bulk films of PS₈₀₁₅-*b*-PMMA₈₈₂ (Figure 8a,b) and PS₁₀₁₉₃-*b*-PMMA₉₅₁ (Figure 8c,d) featuring a spherical morphology revealed angle-independent blue scattering colors. Additionally, to these BCP films, the bulk films of PS₁₆₅₇₆-*b*-PMMA₈₂₃ (Figure 8e,f) and PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆ (Figure 8g–i) have much larger spherical porous domains, while also revealing angle-independent cyan to green and blue structural colors that can be observed with the naked eye.

The structural colors of the bulk BCP films were further investigated by UV/vis spectroscopy in the range of $\lambda = 350$ –1000 nm. As a consequence of the disorder of the spherical domains as determined by SEM, no UV/vis spectra could be measured at an incident angle of 90° for the samples because the setup was designed for reflected light by Bragg diffraction. Therefore, the UV/vis spectra of all BCP samples were measured at an incident angle of 45°, which was designed for measurement of diffuse scattering. The corresponding UV/vis spectra of all BCPs are shown in Figure 9, showing a peak

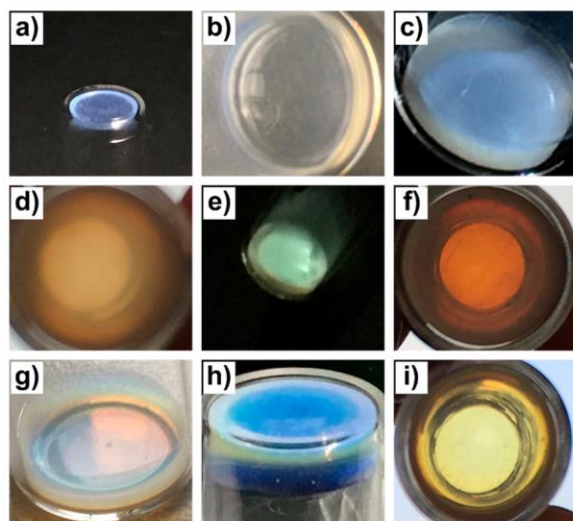


Figure 8. (a, b) Photographs of the bulk film of PS₈₀₁₅-b-PMMA₈₈₂. (c, d) Photographs of the bulk film of PS₁₀₁₉₃-b-PMMA₉₅₁. (e, f) Photographs of the bulk film of PS₁₆₅₇₆-b-PMMA₈₂₃. (g–i) Photographs of the bulk film of PS₁₁₃₈₄-b-PMMA₁₁₇₆.

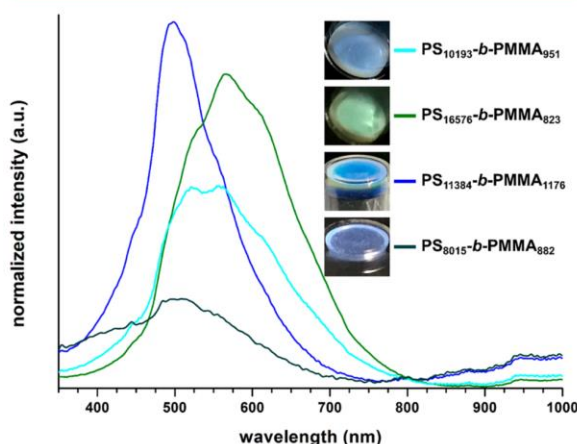


Figure 9. UV/vis spectra of PS₈₀₁₅-b-PMMA₈₈₂ (dark cyan blue line), PS₁₀₁₉₃-b-PMMA₉₅₁ (cyan blue line), PS₁₆₅₇₆-b-PMMA₈₂₃ (green line), and PS₁₁₃₈₄-b-PMMA₁₁₇₆ (blue line) bulk films measured at an angle of view of 45°.

maximum at 510 and 545 nm for PS₈₀₁₅-b-PMMA₈₈₂ and PS₁₀₁₉₃-b-PMMA₉₅₁, respectively. These results are in accordance with the visible blue to cyan blue structural colors of the corresponding BCP films (inlets of Figure 9). Furthermore, PS₁₆₅₇₆-b-PMMA₈₂₃ and PS₁₁₃₈₄-b-PMMA₁₁₇₆ also show angle-independent structural colors, and only a spectrum at an incidence angle of 45° could be obtained. PS₁₆₅₇₆-b-PMMA₈₂₃ and PS₁₁₃₈₄-b-PMMA₁₁₇₆ revealed peak maxima at wavelengths of 570 and 500 nm according to the green and blue reflective colors observed by the naked eye, respectively.

In summary the structural colors of the PS-*b*-PMMA BCPs stemmed from diffuse scattering because of the disordered spherical nanoporous domains and the refractive index contrast of $\Delta n = 0.59$ ($n_{\text{PS}} = 1.59$ and $n_{\text{air}} = 1.00$). These domains have a size between 68 and 114 nm, and every spherical pore acts as

a single scattering center, causing the shown angle-independent structural colors.

Solvatochromic Response of the Photonic BCP Bulk Films. In the last step of this study, we investigated the stimuli-responsive behavior of the photonic BCP bulk films in the presence of block selective solvents. We decided to use a solvent, which is selective for the minor component. In the other case, the matrix would be dissolved because the PS is not cross-linked, and the BCP film would be destroyed. Therefore, we used acetone, which is a solvent for the PMMA pores but not for the PS matrix. In order to selectively swell the PMMA pores, we placed one-drop of acetone on the PS₁₁₃₈₄-b-PMMA₁₁₇₆ bulk film, revealing a color change from blue to cyan blue. For further investigations of this stimuli-responsive behavior, we measured the optical properties by UV/vis spectroscopy of the dry and the swollen bulk film. The corresponding UV/vis spectra are shown in Figure 10,

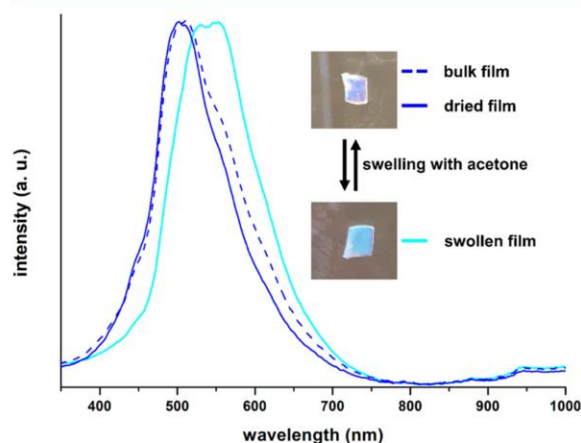


Figure 10. UV/vis spectra of PS₁₁₃₈₄-b-PMMA₁₁₇₆ bulk film (dashed blue line), swollen with acetone (cyan blue line), and the dried bulk film (blue line) measured at an angle of view of 45°.

revealing a peak maximum at a wavelength of 500 nm for the dry BCP film and of 550 nm for the acetone swollen BCP film. The shift to a higher wavelength due to the swelling with acetone can be explained by two facts. On the one hand, the diameter of the PMMA pores is increased by swelling, and on the other hand, the refractive index contrast will be decreased because of the incorporation of the holes with acetone, which has a higher refractive index than air with $n_{\text{acetone}} = 1.36$. Additionally, we recorded an UV/vis spectrum after drying of the swollen film in order to prove the reversibility of the stimuli-responsive behavior. The corresponding UV/vis spectrum is also shown in Figure 6, revealing nearly the same spectrum like the original bulk BCP film. Overall, the PS-*b*-PMMA bulk films show a solvatochromic response to selective solvents by changing their photonic properties like a sensor.

CONCLUSION

We showed an efficient route for the preparation of micellar photonic crystals and photonic materials in the bulk state on the basis of UHMW BCPs. PS-*b*-PMMA and PS-*b*-P2VP BCPs were synthesized by sequential anionic polymerization in THF with molar masses in the range of 923–4432 kg mol^{−1} and low

dispersity index values of $D = 1.06$ – 1.40 , as determined by SEC measurements. The successful formation of UHMW BCPs was proven by ^1H NMR spectroscopy and DSC measurements. In the first part of this work, we showed the self-assembly of PS-*b*-PMMA and PS-*b*-P2VP BCPs in selective solvents like acetone and methanol. The large resulting spherical micelles have a hydrodynamic diameter in the range of 300–1143 nm and a diameter in the range of 150–500 nm in the dried state, as determined by DLS and TEM measurements, respectively. By adjusting the concentration of the micellar solutions, we were able to tune the intermolecular distance and the mobility of the micelles. To trigger colloidal crystallization, the concentration was adjusted at 5–7 wt %, and micellar photonic crystals were formed showing brilliant angle-dependent structural colors caused by Bragg diffraction. Additionally, we showed that the structural colors can be tuned from green over orange to red only by varying the molecular weight of the corresponding UHMW BCPs. The reflected colors were further investigated by UV/vis measurements, and the angle-dependency was proven according to Bragg's law of diffraction. Additionally the dried micelles featured blue structural colors stemming from diffuse scattering. The angle-independency was proven by UV/vis measurements showing the isotropy of the photonic materials. In the second part of this study, we investigated the structure formation of PS-*b*-PMMA BCPs in the bulk state. SEM measurements revealed disordered spherical porous domains with sizes in the range of 68–114 nm. Due to their size and the disorder, the bulk films showed blue to green structural colors stemming from diffuse particle scattering of the nanodomains, which was proven by UV/vis measurements. Finally, we reported a solvatochromic response of the films upon treatment with selective solvents like acetone.

In summary, the micellization of UHMW BCPs with highly entangled chains in selective solvents is a new and promising approach for the preparation of photonic crystals, while microphase separation in the bulk state revealed isotropic photonic materials with angle-independent structural colors. These materials may be useful as pigment-free colorants, optical actuators, and switches and may find applications as optical sensors.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsapm.8b00169.

Additional data on the anionic polymerization of PS-*b*-PMMA and PS-*b*-P2VP; SEC and DSC measurements for all BCPs; ^1H NMR spectra of all BCPs; TEM measurements of BCP micelles of PS₁₀₁₉₃-*b*-PMMA₉₅₁, PS₁₆₅₇₆-*b*-PMMA₈₂₃, PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆, PS₂₁₂₄₅-*b*-PMMA₁₃₄₆, PS₃₄₃₉₀-*b*-P2VP₈₀₈₄ and PS₁₂₂₈₀-*b*-P2VP₈₇₁; TEM measurements of PS₁₁₃₈₄-*b*-PMMA₁₁₇₆ bulk films; and SEM measurements of PS₈₀₁₅-*b*-PMMA₈₈₂ and PS₁₀₁₉₃-*b*-PMMA₉₅₁ (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: M.Gallei@MC.tu-darmstadt.de.

ORCID

Markus Gallei: 0000-0002-3740-5197

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the German Research Foundation (DFG GA 2169/1-1) and the "Verband der chemischen Industrie e.V." (VCI) for financial support of this work. The authors thank Martin Bitsch for help with anionic polymerization procedures and Sebastian Schöttner for SEM measurements. Additionally, we thank the group of Prof. G. Thiel and Brigitte Hertel for support with TEM measurements.

■ REFERENCES

- (1) Joannopoulos, J. D.; Johnson, S. G.; Winn, J. N.; Meade, R. D. *Photonic crystals: Molding the Flow of Light*. Princeton University Press, 2011.
- (2) Lee, J. H.; Koh, C. Y.; Singer, J. P.; Jeon, S. J.; Maldovan, M.; Stein, O.; Thomas, E. L. 25th Anniversary Article: Ordered Polymer Structures for the Engineering of Photons and Phonons. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 532–569.
- (3) Ge, J.; Yin, Y. Responsive Photonic Crystals. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1492–1522.
- (4) Paquet, C.; Kumacheva, E. Nanostructured Polymers for Photonics. *Mater. Today* **2008**, *11*, 48–56.
- (5) Stefik, M.; Guldin, S.; Vignolini, S.; Wiesner, U.; Steiner, U. Block Copolymer Self-Assembly for Nanophotonics. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5076–5091.
- (6) Takeoka, Y. Stimuli-Responsive Opals: Colloidal Crystals and Colloidal Amorphous Arrays for Use in Functional Structurally Colored Materials. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6059–6074.
- (7) Gonzalez-Urbina, L.; Baert, K.; Kolaric, B.; Perez-Moreno, J.; Clays, K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Colloidal Photonic Crystals. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268–2285.
- (8) Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101–113.
- (9) Hynninen, A. P.; Thijssen, J. H.; Vermolen, E. C.; Dijkstra, M.; van Blaaderen, A. Self-Assembly Route for Photonic Crystals with a Bandgap in the Visible Region. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 202–205.
- (10) von Freymann, G.; Kitaev, V.; Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. Bottom-up Assembly of Photonic crystals. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528–2554.
- (11) Tadepalli, S.; Slocik, J. M.; Gupta, M. K.; Naik, R. R.; Singamaneni, S. Bio-Optics and Bio-Inspired Optical Materials. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12705–12763.
- (12) Zhao, Y.; Xie, Z.; Gu, H.; Zhu, C.; Gu, Z. Bio-Inspired Variable Structural Color Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3297–3317.
- (13) Kinoshita, S.; Yoshioka, S. J. C. *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1442–1459.
- (14) Dumanli, A. G.; Savin, T. Recent Advances in the Biomimicry of Structural Colours. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6698–6724.
- (15) Arsenault, A. C.; Míguez, H.; Kitaev, V.; Ozin, G. A.; Manners, I. A Polychromatic, Fast Response Metallopolymer Gel Photonic Crystal with Solvent and Redox Tunability: A Step Towards Photonic Ink (P-Ink). *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 503–507.
- (16) Ding, H.; Liu, C.; Ye, B.; Fu, F.; Wang, H.; Zhao, Y.; Gu, Z. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 6796–6801.
- (17) Galisteo-Lopez, J. F.; Ibisate, M.; Sapienza, R.; Froufe-Perez, L. S.; Blanco, A.; Lopez, C. Self-Assembled Photonic Structures. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30–69.
- (18) Ge, J.; He, L.; Goebel, J.; Yin, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3484–3486.
- (19) Kim, Y. H.; Kang, H.; Park, S.; Park, A. R.; Lee, Y. M.; Rhee, D. K.; Han, S.; Chang, H.; Ryu, D. Y.; Yoo, P. Multiscale Porous Interconnected Nanocolander Network with Tunable Transport Properties. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7998–8003.

- (20) Li, F.; Josephson, D. P.; Stein, A. Colloidal Assembly: the Road From Particles to Colloidal Molecules and Crystals. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 360–388.
- (21) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Zahn, J. T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M. Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309–2318.
- (22) Scheid, D.; Lederle, C.; Vowinkel, S.; Schäfer, C. G.; Stühn, B.; Gallei, M. Redox- and Mechano-Chromic Response of Metallopolymer-Based Elastomeric Colloidal Crystal Films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583–2590.
- (23) Gallei, M. Functional Polymer Opals and Porous Materials by Shear-Induced Assembly of Tailor-Made Particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700648.
- (24) Kim, H.-C.; Park, S.-M.; Hinsberg, W. D. Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146–177.
- (25) Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. Functional Nanomaterials Based on Block Copolymer Self-Assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1325–1349.
- (26) Schacher, F. H.; Rupar, P. A.; Manners, I. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898–7921.
- (27) Nunes, S. P. Block Copolymer Membranes for Aqueous Solution Applications. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2905–2916.
- (28) Schöttner, S.; Schaffrath, H.-J.; Gallei, M. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-Based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7286–7295.
- (29) Appold, M.; Mari, C.; Lederle, C.; Elbert, J.; Schmidt, C.; Ott, I.; Stühn, B.; Gasser, G.; Gallei, M. Multi-Stimuli Responsive Block Copolymers as a Smart Release Platform for a Polypyridyl Ruthenium Complex. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 890–900.
- (30) Urbas, A.; Fink, Y.; Thomas, E. L. One-Dimensionally Periodic Dielectric Reflectors from Self-Assembled Block Copolymer-Homopolymer Blends. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4748–4750.
- (31) Urbas, A.; Sharp, R.; Fink, Y.; Thomas, E. L.; Xenidou, M.; Fetters, L. J. Tunable Block Copolymer/Homopolymer Photonic Crystals. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 812–814.
- (32) Chan, E. P.; Walsh, J. J.; Urbas, A. M.; Thomas, E. L. Mechanochromic Photonic Gels. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3934–3947.
- (33) Fan, Y.; Tang, S.; Thomas, E. L.; Olsen, B. D. Responsive Block Copolymer Photonics Triggered by Protein–Polyelectrolyte coacervation. *ACS Nano* **2014**, *8*, 11467–11473.
- (34) Fan, Y.; Walsh, J. J.; Tang, S.; Olsen, B. D.; Thomas, E. L. Defects, Solvent Quality, and Photonic Response in Lamellar Block Copolymer Gels. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1130–1136.
- (35) Kang, C.; Kim, E.; Baek, H.; Hwang, K.; Kwak, D.; Kang, Y.; Thomas, E. L. Full Color Stop Bands in Hybrid Organic/Inorganic Block Copolymer Photonic Gels by Swelling-Freezing. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7538–7539.
- (36) Kang, H. S.; Lee, J.; Cho, S. M.; Park, T. H.; Kim, M. J.; Park, C.; Lee, S. W.; Kim, K. L.; Ryu, D. Y.; Huh, J.; Thomas, E. L.; Park, C. Printable and Rewritable Full Block Copolymer Structural Color. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700084.
- (37) Lim, H. S.; Lee, J.-H.; Walsh, J. J.; Thomas, E. L. Dynamic Swelling of Tunable Full-Color Block Copolymer Photonic Gels via Counterion Exchange. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8933–8939.
- (38) Noro, A.; Tomita, Y.; Matsushita, Y.; Thomas, E. L. Enthalpy-Driven Swelling of Photonic Block Polymer Films. *Macromolecules* **2016**, *49*, 8971–8979.
- (39) Noro, A.; Tomita, Y.; Shinohara, Y.; Sageshima, Y.; Walsh, J. J.; Matsushita, Y.; Thomas, E. L. Photonic Block Copolymer Films Swollen with an Ionic Liquid. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4103–4109.
- (40) Lu, Y.; Meng, C.; Xia, H.; Zhang, G.; Wu, C. Fast Electrically Driven Photonic Crystal Based on Charged Block Copolymer. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6107–6111.
- (41) Walsh, J. J.; Kang, Y.; Mickiewicz, R. A.; Thomas, E. L. Bioinspired Electrochemically Tunable Block Copolymer Full Color Pixels. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3078–3081.
- (42) Park, T. J.; Hwang, S. K.; Park, S.; Cho, S. H.; Park, T. H.; Jeong, B.; Kang, H. S.; Ryu, D. Y.; Huh, J.; Thomas, E. L.; Park, C. Electrically Tunable Soft-Solid Block Copolymer Structural Color. *ACS Nano* **2015**, *9*, 12158–12167.
- (43) Poutanen, M.; Guidetti, G.; Groschel, T. I.; Borisov, O. V.; Vignolini, S.; Ikkala, O.; Gröschel, A. H. Block Copolymer Micelles as Photonic Fluids and Crystals. *ACS Nano* **2018**, *12*, 3149–3158.
- (44) Matsushita, A.; Okamoto, S. Tunable Photonic Crystals: Control of the Domain Spacings in Lamellar-Forming Diblock Copolymers by Swelling with Immiscible Selective Solvents and a Neutral Solvent. *Macromolecules* **2014**, *47*, 7169–7177.
- (45) Boyle, B. M.; French, T. A.; Pearson, R. M.; McCarthy, B. G.; Miyake, G. M. Structural Color for Additive Manufacturing: 3D-Printed Photonic Crystals from Block Copolymers. *ACS Nano* **2017**, *11*, 3052–3058.
- (46) Liberman-Martin, A. L.; Chu, C. K.; Grubbs, R. H. Application of Bottlebrush Block Copolymers as Photonic Crystals. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1700058.
- (47) Macfarlane, R. J.; Kim, B.; Lee, B.; Weitekamp, R. A.; Bates, C. M.; Lee, S. F.; Chang, A. B.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H.; Atwater, H. A.; Grubbs, R. H. Improving Brush Polymer Infrared One-Dimensional Photonic Crystals via Linear Polymer Additives. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17374–17377.
- (48) Miyake, G. M.; Piunova, V. A.; Weitekamp, R. A.; Grubbs, R. H. Precisely Tunable Photonic Crystals from Rapidly Self-Assembling Brush Block Copolymer Blends. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11246–11248.
- (49) Miyake, G. M.; Weitekamp, R. A.; Piunova, V. A.; Grubbs, R. H. Synthesis of Isocyanate-Based Brush Block Copolymers and Their Rapid Self-Assembly to Infrared-Reflecting Photonic Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14249–14254.
- (50) Piunova, V. A.; Miyake, G. M.; Daeffler, C. S.; Weitekamp, R. A.; Grubbs, R. H. Highly Ordered Dielectric Mirrors via the Self-Assembly of Dendronized Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15609–15616.
- (51) Sveinbjornsson, B. R.; Weitekamp, R. A.; Miyake, G. M.; Xia, Y.; Atwater, H. A.; Grubbs, R. H. Rapid Self-Assembly of Brush Block Copolymers to Photonic Crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2012**, *109*, 14332–14336.
- (52) Yu, Y.-G.; Chae, C.-G.; Kim, M.-J.; Seo, H.-B.; Grubbs, R. H.; Lee, J.-S. Precise Synthesis of Bottlebrush Block Copolymers from ω -End-Norbornyl Polystyrene and Poly(4-tert-butoxystyrene) via Living Anionic Polymerization and Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules* **2018**, *51*, 447–455.
- (53) Song, D.-P.; Jacucci, G.; Dundar, F.; Naik, A.; Fei, H.-F.; Vignolini, S.; Watkins, J. J. Photonic Resins: Designing Optical Appearance via Block Copolymer Self-Assembly. *Macromolecules* **2018**, *51*, 2395–2400.
- (54) Guldin, S.; Kolle, M.; Stefik, M.; Langford, R.; Eder, D.; Wiesner, U.; Steiner, U. Tunable Mesoporous Bragg Reflectors Based on Block-Copolymer Self-Assembly. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3664–3668.
- (55) Howell, I. R.; Li, C.; Colella, N. S.; Ito, K.; Watkins, J. J. Strain-Tunable One Dimensional Photonic Crystals Based on Zirconium Dioxide/Slide-Ring Elastomer Nanocomposites for Mechanochromic Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 3641–3646.
- (56) Jeon, S.-J.; Chiappelli, M. C.; Hayward, R. C. Photocrosslinkable Nanocomposite Multilayers for Responsive 1D Photonic Crystals. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 722–728.
- (57) Li, C.; Colella, N. S.; Watkins, J. J. Low-Temperature Fabrication of Mesoporous Titanium Dioxide Thin Films with Tunable Refractive Indices for One-Dimensional Photonic Crystals and Sensors on Rigid and Flexible Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13180–13188.

- (58) Song, D. P.; Li, C.; Li, W.; Watkins, J. J. Block Copolymer Nanocomposites with High Refractive Index Contrast for One-Step Photonics. *ACS Nano* **2016**, *10*, 1216–1223.
- (59) Song, D.-P.; Li, C.; Colella, N. S.; Lu, X.; Lee, J.-H.; Watkins, J. J. Thermally Tunable Metalodielectric Photonic Crystals from the Self-Assembly of Brush Block Copolymers and Gold Nanoparticles. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 1169–1175.
- (60) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (61) Keddie, D. J. A Guide to the Synthesis of Block Copolymers Using Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 496–505.
- (62) Boyer, C.; Corrigan, N. A.; Jung, K.; Nguyen, D.; Nguyen, T. K.; Adnan, N. N.; Oliver, S.; Shanmugam, S.; Yeow, J. Copper-Mediated Living Radical Polymerization (Atom Transfer Radical Polymerization and Copper(0) Mediated Polymerization): From Fundamentals to Bioapplications. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1803–1949.
- (63) Grubbs, R. B.; Grubbs, R. H. 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization—Emphasizing the Molecule in Macromolecules. *Macromolecules* **2017**, *50*, 6979–6997.
- (64) Motokawa, R.; Taniguchi, T.; Kumada, T.; Iida, Y.; Aoyagi, S.; Sasaki, Y.; Kohri, M.; Kishikawa, K. Photonic Crystals Fabricated by Block Copolymerization-Induced Microphase Separation. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6041–6049.
- (65) Chiang, Y.-W.; Chou, C.-Y.; Wu, C.-S.; Lin, E.-L.; Yoon, J.; Thomas, E. L. Large-Area Block Copolymer Photonic Gel Films with Solvent-Evaporation-Induced Red- and Blue-Shift Reflective Bands. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4004–4011.
- (66) Lee, W.; Yoon, J.; Thomas, E. L.; Lee, H. Dynamic Changes in Structural Color of a Lamellar Block Copolymer Photonic Gel during Solvent Evaporation. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6528–6532.
- (67) Yoon, J.; Lee, W.; Thomas, E. L. Optically Pumped Surface-Emitting Lasing Using Self-Assembled Block-Copolymer-Distributed Bragg Reflectors. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2211–2214.
- (68) Yoon, J.; Lee, W.; Thomas, E. L. Highly Oriented Thin-Film Microdomain Patterns of Ultrahigh Molecular Weight Block Copolymers via Directional Solidification of a Solvent. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2691–2694.
- (69) Appold, M.; Grune, E.; Frey, H.; Gallei, M. One-Step Anionic Copolymerization Enables Formation of Linear Ultra-High Molecular Weight Block Copolymer Films Featuring Vivid Structural Colors in the Bulk State. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 18202–18212.
- (70) Gohy, J.-F. Block Copolymer Micelles. In *Block Copolymers II*; Springer: Berlin Heidelberg Germany, 2005; pp 65–136.
- (71) Gröschel, A. H.; Schacher, F. H.; Schmalz, H.; Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Walther, A.; Müller, A. H. Precise Hierarchical Self-assembly of Multicompartment Micelles. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 710.
- (72) Wang, X.; Guerin, G.; Wang, H.; Wang, Y.; Manners, I.; Winnik, M. A. Cylindrical Block copolymer Micelles and Co-micelles of Controlled Length and Architecture. *Science* **2007**, *317*, 644–647.
- (73) Lu, C.; Urban, M. W. J. A. M. L. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1317–1320.
- (74) Zhao, Y.; Lv, L.-P.; Jiang, S.; Landfester, K.; Crespy, D. Advanced Stimuli-Responsive Polymer Nanocapsules with Enhanced Capabilities for Payloads Delivery. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (23), 4197–4205.
- (75) Lv, L. P.; Zhao, Y.; Vilbrandt, N.; Gallei, M.; Vimalanandan, A.; Rohwerder, M.; Landfester, K.; Crespy, D. Redox Responsive Release of Hydrophobic Self-Healing Agents from Polyaniline Capsules. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14198–14205.
- (76) Staff, R. H.; Gallei, M.; Mazurewski, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D. Patchy Nanocapsules of Poly(vinylferrocene)-Based Block Copolymers for Redox-Responsive Release. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9042–9049.
- (77) Behzadi, S.; Gallei, M.; Elbert, J.; Appold, M.; Glasser, G.; Landfester, K.; Crespy, D. A Triblock Terpolymer vs. Blends of Diblock Copolymers for Nanocapsules Addressed by Three Independent Stimuli. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3434–3443.
- (78) Staff, R. H.; Gallei, M.; Landfester, K.; Crespy, D. Hydrophobic Nanocontainers for Stimulus-Selective Release in Aqueous Environments. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4876–4883.
- (79) Musyanovych, A.; Landfester, K. Polymer Micro- and Nanocapsules as Biological Carriers with Multifunctional Properties. *Macromol. Biosci.* **2014**, *14*, 458–477.
- (80) Brandrup, J. I.; Edmund, E. A.; Grulke, H.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons, 1999; Chapter VI/193.
- (81) Schulz, M. F.; Khandpur, A. K.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Hajduk, D. A.; Gruner, S. M. Phase Behavior of Polystyrene-Poly(2-vinylpyridine) Diblock Copolymers. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2857–2867.
- (82) Schäfer, C. G.; Viel, B.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M.; Gallei, M. Thermo-Cross-Linked Elastomeric Opal Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 10623–10632.
- (83) Grune, E.; Johann, T.; Appold, M.; Wahlen, C.; Blankenburg, J.; Leibig, D.; Müller, A. H. E.; Gallei, M.; Frey, H. One-Step Block Copolymer Synthesis versus Sequential Monomer Addition: A Fundamental Study Reveals That One Methyl Group Makes a Difference. *Macromolecules* **2018**, *51*, 3527–3537.
- (84) Steube, M.; Johann, T.; Galanos, E.; Appold, M.; Rüttiger, C.; Mezger, M.; Gallei, M.; Müller, A. H. E.; Floudas, G.; Frey, H. Isoprene/Styrene Tapered Multiblock Copolymers with up to Ten Blocks: Synthesis, Phase Behavior, Order, and Mechanical Properties. *Macromolecules* **2018**, *51*, 10246–10258.

7.1.2 Synthese über eine *One-Pot* Strategie

Zuvor konnte erfolgreich gezeigt werden, dass basierend auf ultrahochmolekularen BCPs photonische Materialien mit isotropen und anisotropen Strukturfarben realisiert werden können. Trotz der erfolgreichen Synthese der entsprechenden BCPs über die sequenzielle anionische Polymerisation, birgt die Verwendung von sehr geringen Initiatorkonzentrationen im Vergleich zum großen Überschuss an Monomer und die nachfolgende Zugabe eines zweiten Monomers die große Gefahr von Abbruchreaktionen. Um die hieraus resultierenden Verunreinigungen mit Homopolymer, welches von dem terminierten *Precursor* stammt, umgehen zu können, wäre gerade für die Synthese von solch ultrahochmolekularen BCPs eine *One-Pot*-Strategie zur Polymerisation beider Monomere wünschenswert.

Somit wird in diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit die Synthese von ultrahochmolekularen *tapered PI-b-P4MS* BCPs mit Molekulargewichten von bis zu 2.033 kg/mol über die statistische anionische Polymerisation in nur einem Reaktionsschritt beschrieben. Der Erfolg der Synthese sowie die molekulare und thermische Charakterisierung der BCPs wurde mittels klassischer analytischer Methoden durchgeführt. Der Fokus in diesem Abschnitt liegt allerdings auf der Selbstanordnung der BCPs in der *Bulkphase*, wobei mittels TEM- und REM-Untersuchungen belegt werden konnte, dass geordnete Lamellen mit Periodizitäten im Bereich von 183-196 nm erhalten werden. Des Weiteren wurde der Einfluss des Lösungsmittels beim Prozess der Mikrophasenseparation auf die Ordnung der resultierenden Domänen näher untersucht. Hierzu konnte gezeigt werden, dass die Filmpräparation aus blockselektiven Lösungsmitteln zu hochgeordneten Lamellen mit einer parallelen Orientierung zur Oberfläche durch den ganzen Film hinweg führt, wohingegen eine einheitliche Ausrichtung der Lamellen bei der Filmpräparation aus nicht selektiven Lösungsmitteln nicht gegeben ist. Aufgrund der großen Ordnung und der Größe der Domänen weisen die Filme, welche aus selektiven Lösungsmitteln präpariert wurden, schillernde winkelabhängige Strukturfarben auf, die mit dem BRAGG'schen Gesetz gut korrelieren. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass durch die Herstellung von *Bulk*-Filmen mit sphärischen Domänen im Bereich von 97-122 nm photonische Materialien mit winkelunabhängigen Strukturfarben generiert werden können, die durch die Streuung an den ungeordneten Domänen hervorgerufen wird.

Der nachfolgende Artikel wurde bereits unter dem Titel „One-Step Anionic Copolymerization Enables Formation of Linear Ultrahigh-Molecular-Weight Block Copolymer Films Featuring Vivid Structural Colors in the Bulk State“ in *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, *10*, 18202-18212 veröffentlicht und mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2018) übernommen.

One-Step Anionic Copolymerization Enables Formation of Linear Ultrahigh-Molecular-Weight Block Copolymer Films Featuring Vivid Structural Colors in the Bulk State

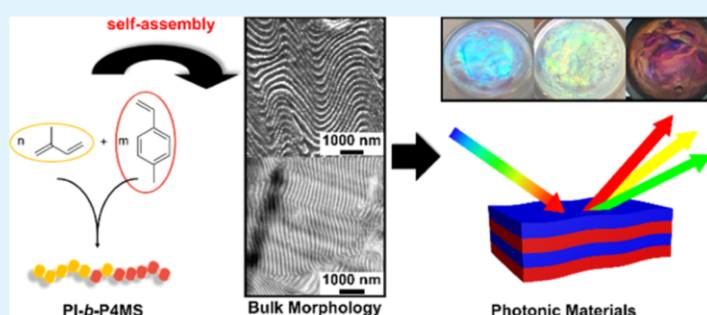
Michael Appold,[†] Eduard Grune,^{‡,§} Holger Frey,^{‡,§} and Markus Gallei^{*,†,§}

[†]Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany

[‡]Institute of Organic Chemistry, Johannes Gutenberg-University Mainz, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz, Germany

[§]Graduate School of Excellence Materials Science in Mainz (MAINZ), Staudingerweg 9, 55128 Mainz, Germany

Supporting Information



ABSTRACT: Ultrahigh-molecular-weight (UHMW) tapered block copolymers (BCPs) consisting of polyisoprene-*block*-poly(4-methylstyrene) featuring overall molar masses in the range of 1101–2033 kg mol^{−1} (M_w) are synthesized via a convenient one-step anionic copolymerization protocol. The obtained UHMW BCPs are investigated by differential scanning calorimetry, size exclusion chromatography, and ¹H NMR spectroscopy. Microphase separation for the UHMW BCPs in the bulk state is investigated by transmission electron microscopy (TEM) measurements and scanning electron microscopy (SEM), revealing well-ordered lamellar and spherical domains with large domain sizes in the range of 100–200 nm. Excellent order and periodicity are observed for lamellar morphologies over large film areas of 90 × 120 μm. Because of this high order of the underlying domains and the different refractive indices of the block segments, vivid structural colors can be observed in the bulk state. Structural colors of BCP films are investigated by angle-dependent UV/vis measurements, revealing intensive reflection colors according to Bragg's law of diffraction. The optical characteristics are directly correlated to TEM and SEM results. Moreover, colored BCP films featuring spherical domains for one block segment with domain sizes of 97–122 nm revealed blue structural colors stemming from disordered particle scattering.

KEYWORDS: anionic polymerization, block copolymers, self-assembly, morphology, photonic materials, Bragg diffraction

INTRODUCTION

The formation of highly functional, complex structures and materials at the nanoscale by the principle of self-assembly is well-established in Nature. In this context, specialized optical materials are abundant in different organisms for light harvesting, light manipulation, and light management for a manifold of biologically relevant applications.^{1–3} Both natural and artificial photonic materials with structural colors resulting from diffraction and interference have attracted a great deal of attention as potential candidates for various optoelectronic applications.^{4–6} A periodic variation of the refractive indices on a length scale on the order of the wavelength of light creates constructive interference, leading to a partial photonic band gap. For polymers, which feature a refractive index of around 1.5, the underlying periodic structures require dimensions of at

least 120 nm or larger to show photonic properties in the visible light range. As a result, sharp peaks in reflectivity lead to vivid colors despite the absence of optical absorption. The physical laws and simplified concepts that form the basis for structural colored materials based on particle and layered systems are well-described in the literature. The principles are depicted in a simplified manner in Figure 1.^{7–9}

A convenient strategy for the preparation of materials featuring such structural colors is the self-assembly of monodisperse spherical polymer or hybrid colloids forming photonic crystals (Figure 1a).^{8,10–12} Good optical performance

Received: February 16, 2018

Accepted: May 8, 2018

Published: May 8, 2018

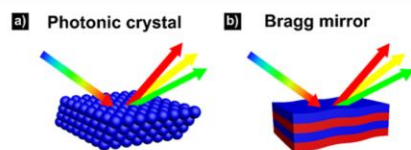


Figure 1. Schematic description of the interplay of visible light with a photonic crystal (a) and a Bragg mirror based on lamellae stacks (b).

with iridescent reflection colors caused by Bragg diffraction of visible light is obtained after colloidal crystallization. This optical feature for three-dimensional (3D) photonic band gap materials has been forecast in the pioneering work of Yablonovitch.¹³ Such materials may also consist of stimuli-responsive polymers showing switchable optical properties.^{14–21} Other recent strategies for the preparation of one-dimensional photonic crystals focus on brush block copolymers (BCPs) and blends thereof^{22–25} or sterically demanding dendronized polymers.²⁶ In general, diBCPs consisting of two polymer segments covalently connected are capable of self-organizing into a variety of ordered structures comprising spheres in a matrix, lamellae, hexagonally packed cylinders, and double gyroid morphologies at the nanoscale. BCPs are therefore excellent materials to create periodically nanostructured soft matter in the bulk state or in selective solvents for applications in fields as diverse as nanolithography, drug delivery, and separation technologies.^{27–33} Moreover, the self-assembly of BCPs has been used as an excellent platform to generate photonic crystals.^{19,34} For this purpose, ultrahigh-molecular-weight (UHMW) BCPs are required to attain periodic and sufficiently large domain spacing in the range of the wavelength of visible light. However, the self-assembly of UHMW polymer chains is very complex and typically necessitates long annealing times for their self-assembly. This issue can be overcome to a certain extent by blending the high-molar mass BCPs with low-molecular-weight homopolymers or by focusing on BCP photonic gels, where one or both block segments are (selectively) swollen and thus rather flexible. The Thomas group developed one-dimensionally periodic BCP photonic lamellar gels, which respond with vivid color change upon treatment with different counterions,³⁵ mechanical stress,^{36,37} selective solvents,^{38,39} or electrical field.⁴⁰ The same group showed the potential for such BCP gels to prepare photonic displays.^{41,42} Photo-responsive BCP photonic gel films exhibiting strong reflective multicolors in the visible light range upon near-UV radiation have been reported by Ahn et al.⁴³ Mesophase-separated olefin BCPs that are capable of changing reflective and transmitted colors upon solvent and temperature change were reported by Hustad et al.⁴⁴ Very recently, bulky dendritic BCPs were designed and synthesized for the preparation of 3D printable photonic crystals.⁴⁵ Here, a major advantage was the thermally induced self-assembly during filament extrusion of the BCPs. The combination of segments with a high and a low glass-transition temperature is present in polystyrene-*block*-polyisoprene (PS-*b*-PI). Yoon et al. prepared PS-*b*-PI BCPs ($M_n = 590 \text{ kg mol}^{-1}$) as a narrow spectral-band selective feedback element to construct a laser cavity.⁴⁶ In a subsequent work, the same group presented highly oriented thin-film microdomain patterns of even larger PS-*b*-PI UHMW BCPs ($M_n = 1150 \text{ kg mol}^{-1}$) for the creation of photonic films.^{39,47} In general, the optical properties of organic photonic structures can be further tuned by

incorporation of inorganic, high refractive components according to Bragg's law of diffraction.^{48–51}

In addition to issues associated with the self-assembly of BCP architectures, the synthesis of UHMW BCPs remains challenging, as it necessitates precise control over block length and block constitution. Well-controlled or living polymerization strategies are the routes of choice for the preparation of well-defined BCPs.^{52–55} An elegant approach was recently reported by Motokawa et al. for the formation of poly(methyl methacrylate)-containing BCPs with PS as a second block, using a polymerization-induced microphase separation method for the controlled formation of polymer interdomain spacings.⁵⁶ Mapas et al. reported the feasible combination of atom-transfer radical polymerization with a reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization for the preparation of amphiphilic UHMW BCPs with molar masses (M_n) in the range of 800–1600 kg mol^{-1} for photonic applications.⁵⁷ Compared to these controlled polymerization routes, especially anionic polymerization is still the most common polymerization method for the synthesis of UHMW BCPs for the creation of polymer architectures featuring photonic properties.^{35,58–60} However, the use of a very low initiator concentration—typically highly reactive organolithium compounds—for a large excess of monomer and the subsequent addition of a second monomer for BCP formation render termination reactions very likely. This leads to a mixture of the desired BCP and undesired homopolymer precursor impurities (with unknown composition). In the worst case, the entire anionic polymerization can be terminated after the second monomer addition. Therefore, a one-step initiator addition for two monomers at the same time would be favorable. Very recently, Grune et al. developed the statistical living anionic copolymerization of a mixture of isoprene and 4-methylstyrene (4MS) for the formation of tapered BCPs with narrow taper.⁶¹ Capitalizing on the strong reactivity difference of both monomers, well-defined BCPs could be achieved, featuring microphase-separated domains.

In this study, we present an efficient and simple synthetic approach for the formation of linear UHMW BCP films featuring vivid structural colors in the bulk state. For this purpose, PI-*block*-poly(4MS) (PI-*b*-P4MS) BCPs with overall molar masses up to 2033 kg mol^{-1} are synthesized via statistical anionic copolymerization in hydrocarbon solvents in one single step. For molecular and thermal characterization of the tapered BCPs, ^1H NMR spectroscopy, size exclusion chromatography (SEC), and differential scanning calorimetry (DSC) are carried out. As a focus of this work, microphase separation of these UHMW BCPs in the bulk state is investigated by transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) measurements, revealing well-ordered lamellar and spherical nanodomains in the range of 100–200 nm. Because of the excellent order of the underlying domains, the BCP films display intense structural colors in the bulk state, which are correlated to the respective nanosegregated morphologies.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Reagents. All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, ABCR and used as received unless otherwise stated. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. Cyclohexane (Cy) was distilled from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo-transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene and *sec*-butyllithium (*s*-BuLi), followed by a second cryo-transfer. Isoprene (I) and 4MS were

dried by stirring over calcium hydride (CaH_2) or trioctyl-aluminum, followed by cryo-transfer prior to use in polymerization. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus. Bulk films with a diameter of 1.5 cm and a thickness of 1–1.5 mm were prepared by solution-casting from tetrahydrofuran (THF) or CHCl_3 (as given and discussed in the main section), followed by solvent annealing with CHCl_3 or THF at room temperature (RT) in a desiccator for 1 week. Bulk characterization was accomplished by ultramicrotoming the films into thin slices of 50–70 nm, followed by TEM measurements. In the following, the polymers will be classified by subscriptions, indicating the degree of polymerization of the respective block.

Instrumentation. NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 300 spectrometer working at 300 MHz (^1H NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to tetramethylsilane. Standard SEC was performed with a system composed of a 1260 IsoPump—G1310B (Agilent Technologies), a 1260 VW detector—G1314F—at 254 nm (Agilent Technologies), and a 1260 RI detector—G1362A—at 30 °C (Agilent Technologies), with THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min^{-1}) on a SDV column set from PSS (SDV 10³, SDV 10⁵, SDV 10⁶). Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz). For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC UniChrom 8.2 was used. TEM experiments were carried out with a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded with a slow-scan charge-coupled device camera obtained from TRS (Tröndle) in bright-field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. Additional TEM measurements were carried out with a JEOL JEM-2100F microscope (JEOL, Tokyo, Japan) equipped with a field emission gun operating at a nominal acceleration voltage of 200 kV. The 2100F was operated in a scanning TEM (STEM) mode. The samples were investigated using a JEOL single tilt holder. The energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) data were collected with an Oxford X-Max 80 TEM Si-drift detector (Oxford Instruments GmbH, Wiesbaden, Germany). SEM measurements were performed on Philips XL30 FEG at an operating voltage of 2–10 kV using a secondary electron detector. Prior to SEM measurements, the polymer samples were coated with Au using a Quorum Q300T D sputter coater. Reflection spectra were recorded using a vis–NIR fiber spectrophotometer (USB 2000, Ocean Optics). For the reflection measurements, a deuterium/tungsten halogen lamp (DT mini 2, Ocean Optics) was used. For determination of the thermal properties of the polymers, DSC was performed with Mettler Toledo DSC-1 in a temperature range from –100 to 150 °C with a heating rate of 10 K min^{-1} .

One-Step Anionic Block Copolymerization of Isoprene and 4MS. Exemplary Synthesis of a PI-*b*-P4MS Featuring an Overall Molar Mass of 1101 kg mol^{-1} ($\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$). In an ampule equipped with a stir bar, 790 mg (6.70 mmol, 3367 equiv) neat 4MS and 700 mg (10.28 mmol, 5168 equiv) isoprene (I) were dissolved in 100 mL of dry Cy. Polymerization was initiated by quick addition of 153 μL *s*-BuLi (2 μmol , 0.013 M solution in hexane, 1 equiv) with a syringe. The solution was stirred for 1 week at RT. After adding a small amount of degassed methanol, the polymer was poured into a 10-fold excess of methanol. The polymer was collected by filtration, washed with methanol, dried in vacuum, and stored under argon or nitrogen at –18 °C (yield: 1460 mg, 97.9%).

SEC (vs PS): $M_n = 821\,000\text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 1\,101\,000\text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.34$.

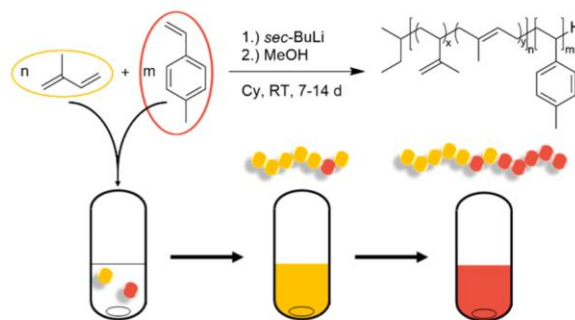
^1H NMR (300 MHz, 300 K, CDCl_3 , δ in ppm): 7.10–6.75 (br, H_{11}), 6.62–6.19 (br, H_{12}), 5.18–4.99 (br, H_7), 4.76–4.69 (br, H_3), 2.49–1.23 (alkyl).

RESULTS AND DISCUSSION

UHMW Tapered BCP Synthesis. PI-*b*-P4MS BCPs were synthesized in one single step via anionic copolymerization of the corresponding monomer mixtures in hydrocarbon solvents as recently described for low molar mass BCPs.⁶¹ The synthesis

is shown in Scheme 1. The copolymerization starts from a mixture of isoprene and 4MS in Cy with *s*-BuLi as an initiator at RT.

Scheme 1. Statistical Anionic Copolymerization of Isoprene and 4MS in Cy with *s*-BuLi as an Initiator at RT^a



^aCy: cyclohexane; RT: room temperature; MeOH: methanol; d: day; yellow/red: colors of the respective carbanion of PI and P4MS.

The obtained BCPs were characterized with respect to their molar masses by SEC measurements (Figures S1–S4). All obtained data comprising M_n , M_w , and dispersity indices, \bar{D} , for the investigated PI-*b*-P4MS BCPs within this study are compiled in Table 1. The polymer samples are classified by subscriptions, indicating the degree of polymerization.

Table 1. Molecular Weights and Dispersity Indices of BCPs Synthesized in This Study

	polymer	$M_n/\text{kg mol}^{-1}$	$M_w/\text{kg mol}^{-1}$	\bar{D}
1	$\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}^{a,b}$	821	1101	1.34
2	$\text{PI}_{9118}\text{-}b\text{-P4MS}_{5364}^{a,c}$	845	1255	1.48
3	$\text{PI}_{20011}\text{-}b\text{-P4MS}_{3798}^{a,d}$	1162	1812	1.56
4	$\text{PI}_{25060}\text{-}b\text{-P4MS}_{2758}^{a,e}$	1446	2033	1.41

^aMolecular weight determined by SEC (PS standards, THF).

^bContent of 1,4-PI units in the PI block was determined to be 93.5 mol %.

^cContent of 1,4-PI units was determined to be 94.1 mol %.

^dContent of 1,4-PI units was determined to be 95.4 mol %. ^eContent of 1,4-PI units was determined to be 93.3 mol %.

As can be concluded from these results, the molecular weights (M_w) for the BCPs obtained by the one-step anionic copolymerization were in the range of 1101–2033 kg mol^{-1} . A broadened molar mass distribution reflected by the dispersity index values, \bar{D} , in the range of 1.34–1.56 could be observed. Because of the increasing viscosity during the polymerization of PI as a first block, stirring of the polymer/monomer mixture was no longer possible despite the low monomer concentration of 1.5 wt % in solution, leading to a diffusion-controlled formation of the P4MS second block. Consequently, this causes a tailing of the molecular mass distribution and therefore an increase of the dispersity. Nevertheless, UHMW BCPs could be prepared with the targeted compositions based on the monomer mixtures employed. To gather first evidence for the formation of a blocklike structure, the thermal properties of the polymers were investigated by DSC measurements (Figure 2a). All obtained data regarding the glass transitions (T_g) of the tapered BCPs are compiled in Table 2.

DSC measurements for all polymers used in this study revealed two distinct glass-transition temperatures in the range

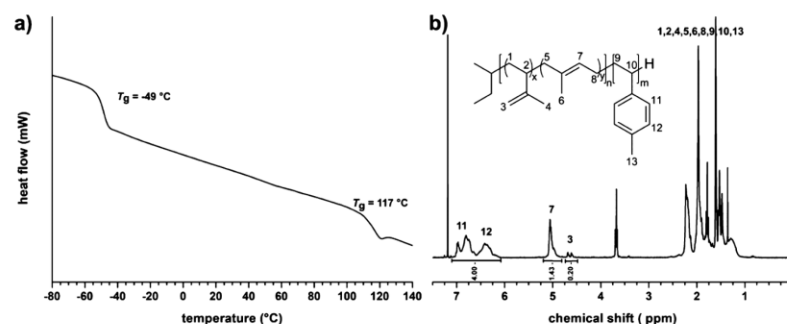


Figure 2. (a) DSC thermogram of PI₇₅₇₄-*b*-P4MS₄₉₅₁. The applied heating rate for the DSC run was 10 K min⁻¹. (b) ¹H NMR spectrum of PI₇₅₇₄-*b*-P4MS₄₉₅₁ in CDCl₃.

Table 2. Characterization of BCPs Used in This Study and the Respective Glass-Transition Temperatures (*T_g*)

	polymer	<i>T_g</i> PI (°C) ^a	<i>T_g</i> P4MS (°C) ^a
1	PI ₇₅₇₄ - <i>b</i> -P4MS ₄₉₅₁	-49	117
2	PI ₉₁₁₈ - <i>b</i> -P4MS ₅₃₆₄	-50	116
3	PI ₂₀₀₁₁ - <i>b</i> -P4MS ₃₇₉₈	-53	117
4	PI ₂₅₀₆₀ - <i>b</i> -P4MS ₂₇₅₈	-54	116

^a*T_g* determined by DSC measurements, given in °C. The applied heating rate for the DSC runs was 10 K min⁻¹.

of -49 to -54 °C for the soft PI block segment and 117 °C for the P4MS block segment, confirming the successful synthesis of tapered, phase-segregated PI-*b*-P4MS BCPs in the statistical copolymerization. These glass-transition temperatures are in accordance with the *T_g* of PI and P4MS homopolymers with -64 to -69 and 111 °C, respectively.^{62–64} The corresponding DSC thermograms of the BCPs are given in Figures S8–S10.

The *T_g* of PI synthesized by anionic copolymerization in nonpolar solvents leading to a high content of 1,4-PI units (93.5 mol %) is -49 °C, while the higher *T_g* value corresponds to P4MS, which is in good agreement with the literature.⁶⁴ Generally, the PI block segment features a slightly increased *T_g* of -49 °C compared to the glass transition of pure PI in the literature with -64 to -69 °C.^{65,66} This is due to the tapered BCP structure that leads to the incorporation of a certain amount of isolated 4MS moieties in the PI segment⁶¹ and causes a slightly increased glass-transition temperature. As recently reported, the isoprene and 4MS system revealed considerably more disparate reactivity ratios compared to the more common isoprene/styrene system, resulting in tapered BCPs with a steeper gradient.⁶¹ Relying on this previous study, the focus of the present study was the preparation and characterization of UHMW BCPs based on the isoprene/4MS system. To characterize the overall composition and the content of 1,4-PI of the corresponding tapered BCPs, ¹H NMR spectroscopy was used (Figures S5–S7). As an example, the spectrum of PI₇₅₇₄-*b*-P4MS₄₉₅₁ is shown in Figure 2b, revealing both the signals for PI and P4MS at 5.18–4.69 and 7.10–6.19 ppm, respectively, which are in good agreement with expectation based on the monomer composition employed. The content of 1,4-PI was found to be in the range of 93–96 mol %, confirmed by the signal area at 4.70–5.20 ppm and is in good agreement with the literature.^{62,67–69}

To sum up, SEC, DSC, and ¹H NMR spectroscopy measurements evidence that tapered UHMW BCPs are accessible via a convenient one-step anionic copolymerization.

Although molar mass distributions are broadened with *D* values for the polymers in the range of 1.34–1.56, the first evidence for microphase separation was obtained by DSC measurements, showing two distinct glass transitions. In the following, the morphologies of these novel UHMW BCPs will be further investigated with respect to their microphase separation in the bulk state.

Morphology of Tapered BCPs in the Bulk State. The focus of the present study is on the investigation of the structures formed by the one-step UHMW BCPs in the bulk state and their use as potential photonic film materials. Consequently, ordered domains with sizes in the range of visible light according to Bragg's law of diffraction are a fundamental prerequisite. Another key parameter is the difference of the refractive index of the underlying periodically aligned block domains. The morphologies of all prepared PI-*b*-P4MS within this study were investigated by TEM and SEM. For a better comparison and interpretation of the morphologies, all data on molar fraction (*x*), weight fraction (*w*), and volume fraction (*Φ*) obtained by ¹H NMR spectroscopy of the tapered BCPs are compiled in Table 3.

Table 3. Comparison of BCPs Used in This Study with Respect to Molar Ratio (*x*), Weight Ratio (*w*), and Volume Ratio (*Φ*)

	polymer	<i>x</i> _{PI/P4MS}	<i>w</i> _{PI/P4MS}	<i>Φ</i> _{PI/P4MS}
1	PI ₇₅₇₄ - <i>b</i> -P4MS ₄₉₅₁ ^a	60/40	47/53	50/50
2	PI ₉₁₁₈ - <i>b</i> -P4MS ₅₃₆₄ ^a	63/37	49/51	53/47
3	PI ₂₀₀₁₁ - <i>b</i> -P4MS ₃₇₉₈ ^a	84/16	75/25	78/22
4	PI ₂₅₀₆₀ - <i>b</i> -P4MS ₂₇₅₈ ^a	90/10	84/16	86/14

^aVolume fractions of the block segments were estimated using the densities 0.91⁷⁰ and 1.04⁷¹ g cm⁻³ for PI and P4MS, respectively.

First, the morphologies of BCPs having equal compositions with respect to the volume fraction for PI and P4MS were investigated by TEM and SEM measurements, respectively. For this purpose, the PI-*b*-P4MS samples were solution-cast from chloroform (CHCl₃) or THF for film preparation in the bulk state with a diameter of 1.5 cm and a thickness of 1 mm. (cf. Experimental Section). To avoid undesired cross-linking reactions or degradation of the unsaturated PI segments, solvent annealing for film preparation was carried out at moderate temperatures, as described in the following. The solvent-cast UHMW BCP films were exposed to a solvent atmosphere of CHCl₃ or THF in a desiccator for 1 week, followed by drying in vacuum at RT. For characterization of the

BCP morphology in the bulk state, the as-prepared films were microtomed from surface to surface (more details are given in Figure S11) at -80°C into thin slices of 50–70 nm thickness. The collected ultrathin sections were subsequently stained with osmium tetroxide, OsO_4 , for selective staining of the PI domains, followed by investigation by TEM measurements.⁷² Because of the high electron density after contrasting with OsO_4 , the darker appearing domains belong to the PI-containing block segment, while the lighter domains correspond to P4MS. In Figure 3, TEM images of samples $\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$

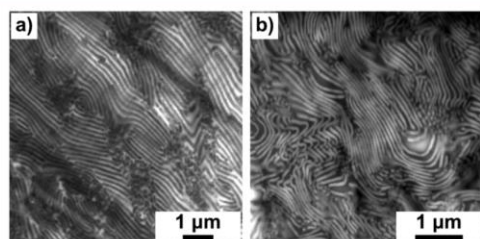


Figure 3. TEM micrographs of the polymers $\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$ (a) and $\text{PI}_{9118}\text{-}b\text{-P4MS}_{5364}$ (b) after ultramicrotoming and contrasting with OsO_4 . The bulk UHMW BCP films were solution-cast from CHCl_3 . Thin sections were obtained after ultramicrotoming at -80°C . Scale bars correspond to 1 μm .

P4MS_{4951} (a) and $\text{PI}_{9118}\text{-}b\text{-P4MS}_{5364}$ (b) solution cast from CHCl_3 after staining are given, clearly revealing a lamellar morphology with large lamellar thickness.

According to the determined compositions for the polymers given in Table 3, these findings were in excellent agreement with expectation because of the approximately equal volume fractions of PI and P4MS. In the case of $\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$, the bulk morphology featured a lamellar period, that is, a distance of two lamellae, of about 196 ± 27 nm. The second tapered UHMW BCP sample ($\text{PI}_{9118}\text{-}b\text{-P4MS}_{5364}$) revealed lamellar periods of 185 ± 20 nm.

To investigate the influence of the solvent employed for the casting procedure on the microphase separation of UHMW BCPs, films of $\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$ were solution-cast from THF, which is more selective for P4MS than for PI. This corresponds to the Hansen solubility parameters δ of 19.4, 19.0, 19.4, and 16.65 $\text{MPa}^{1/2}$ for THF, CHCl_3 , P4MS, and PI, respectively.^{73,74} The corresponding TEM images after staining with OsO_4 are shown in Figure 4, revealing a lamellar nanostructure. While the morphology and the lamellar period of 185 ± 15 nm are the

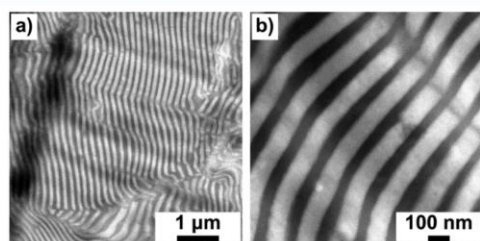


Figure 4. TEM micrographs of the polymer $\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$ after ultramicrotoming and contrasting with OsO_4 . The bulk UHMW BCP film was solution-cast from THF. Thin sections were obtained after ultramicrotoming at -80°C . Scale bars correspond to 1 μm (a) and 100 nm (b).

same as in the case of the chloroform-cast film (Figure 3), the lamellae of the THF-cast film obviously showed increased order in comparison with the chloroform-cast film, which we attribute to the more pronounced selectivity of THF for the P4MS block segment. The UHMW BCP films were prepared as film disks with a diameter of 1.5 cm having film thicknesses of 1–1.5 mm. No correlation between the film thickness and the intensity of the reflection color was observed.

To gain an insight into the self-assembled structures over larger BCP film areas, additional SEM measurements of the corresponding films were carried out. For this purpose, the solvent-cast films were frozen in liquid nitrogen, followed by freeze-fracturing (cf. Experimental Section and Figure S11). In Figure 5, SEM images of the cross section for chloroform-cast

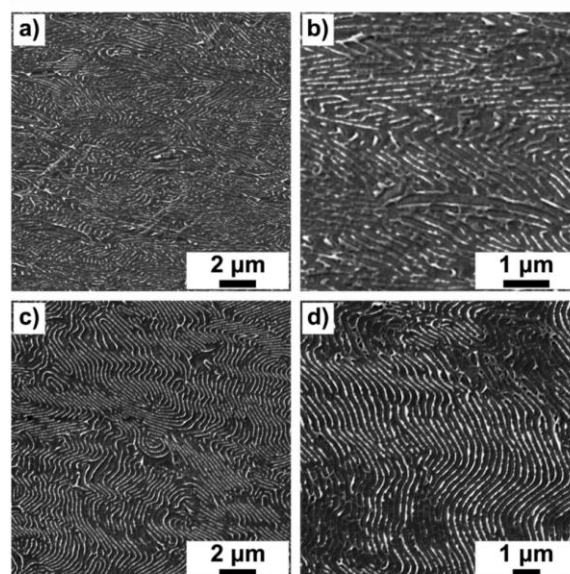


Figure 5. SEM micrographs of the freeze-fractured BCP films for the polymers $\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$ (a,b) and $\text{PI}_{9118}\text{-}b\text{-P4MS}_{5364}$ (c,d). The bulk UHMW BCP films were solution-cast from CHCl_3 prior to SEM sample preparation. Scale bars correspond to 2 (a,c) and 1 μm (b,d).

films of $\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$ (a,b) and $\text{PI}_{9118}\text{-}b\text{-P4MS}_{5364}$ (c,d) are shown, again revealing a lamellar morphology. The lamellar period was determined from the SEM images to be 183 ± 27 nm for $\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$ and of 193 ± 26 nm for $\text{PI}_{9118}\text{-}b\text{-P4MS}_{5364}$, which is in good accordance with the lamellar periods determined by TEM measurements (196 ± 27 and 185 ± 20 nm, respectively).

In Figure 6, SEM measurements of the cross section of $\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$ for the solution-cast film from THF are given. Microphase separation of the corresponding BCPs revealed a lamellar morphology with a lamellar period of 184 ± 16 nm according to the TEM measurements. In contrast to the chloroform-cast film (Figure 5a), a more uniform lamellar morphology in the bulk state can be observed over rather large film areas. While high order of the chloroform-cast film was observed only over a range of a few micrometers, the periodic order in the case of the THF-cast film was observed in a range of $90 \times 120 \mu\text{m}$ (Figure S12). Moreover, the lamellar domains are almost oriented parallel to the surface, which is schematically shown in Figure 6c, not only at the surface itself but also

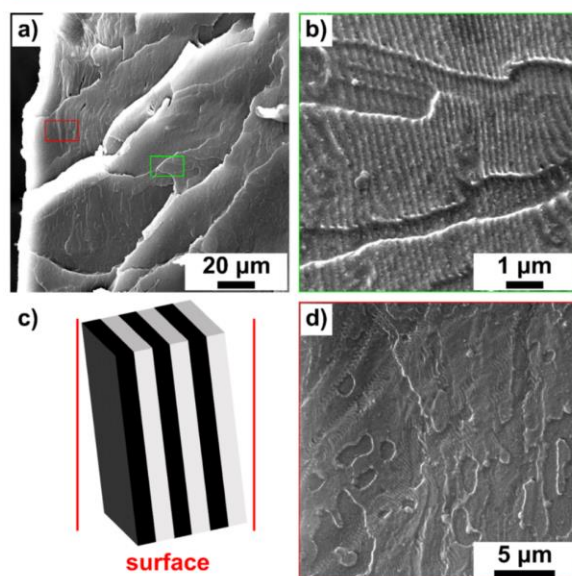


Figure 6. SEM micrographs of the bulk morphology characterization of the cross section for the polymer $\text{PI}_{7574}\text{-}b\text{-P4MS}_{4951}$. Micrograph (b) is a zoom-in image of the green box and (d) corresponds to the red box in the overview SEM micrograph (a). The bulk film was solution-cast from THF and freeze-fractured. Scale bars correspond to 20 (a), 1 (b), and 5 μm (d). The schematic illustration (c) shows the orientation of the lamellar domains in relation to the surface, which is indicated by a red line.

inside the bulk film, which is shown in Figure 6b,d. Thus, film casting from block-selective solvents, that is, THF (for P4MS), revealed better order of the nanostructure for the UHMW BCPs consisting of PI and P4MS than in nonselective solvents. Further investigation regarding the self-assembly process as a function of time and various solvents will be part of a future work.

In the following, the morphology of PI-*b*-P4MS BCPs having a significantly different volume ratio of the underlying block segments, that is, a volume ratio of 78 and 86% of PI for $\text{PI}_{20011}\text{-}b\text{-P4MS}_{3798}$ and $\text{PI}_{25060}\text{-}b\text{-P4MS}_{2758}$, respectively, was investigated by TEM and SEM measurements (samples 3 and 4 in Tables 2 and 3, respectively). The samples were prepared in the same way as described for the symmetric UHMW BCPs. In Figure 7, the corresponding TEM images of $\text{PI}_{25060}\text{-}b\text{-P4MS}_{2758}$ are shown, revealing a spherical morphology with an average diameter for the P4MS spheres of approximately 97 ± 10 nm.

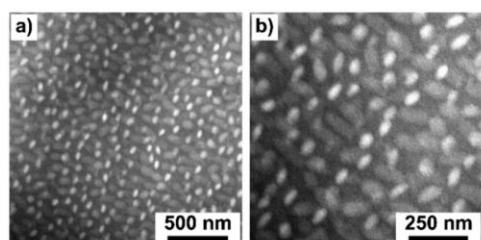


Figure 7. TEM micrographs of the bulk morphology characterization for the polymer $\text{PI}_{25060}\text{-}b\text{-P4MS}_{2758}$. Thin sections ultramicrotomed at -80 $^{\circ}\text{C}$ at 50–70 nm thickness. PI domains were stained with OsO_4 . Scale bars correspond to 500 (a) and 250 nm (b).

The darker matrix can be assigned to the PI block segment because of the selective staining protocol for the unsaturated block with OsO_4 (see above).⁷²

To gain deeper insight into the bulk morphology of $\text{PI}_{25060}\text{-}b\text{-P4MS}_{2758}$, the BCP was additionally investigated by TEM in a dark-field mode (STEM) and EDS (Figure S13). The bright matrix is due to the PI-rich block, as evidenced by the increased content of osmium in contrast to the dark appearing spheres, which is also nicely reflected in the corresponding EDS spectra (Figure S13b). However, an exact value for the core-to-core distance could not be determined from the TEM images, as the spherical domains appear to be distorted. This can be explained by the fact that the spherical domains having a size of 97 ± 10 nm are much larger than the microtomed thin slices, which are approximately 50–70 nm in size. For this reason, the spherical domains were cut into round flexible disks. During ultramicrotomy of the bulk polymer films with spherical domains inside a soft matrix, the probability for perfect cutting of spherical objects is reduced, which is a known problem for spherical domains during sample preparation by using ultramicrotomy.⁷⁵ As a result, only the largest round slices correspond to the true size of the spherical domains, while outer regions of the cut domains appear smaller (upper or lower part of the spheres). Moreover, as can be concluded from the TEM images, deformation of the spherical domains occurred during sample cutting by ultramicrotomy. Nevertheless, the obtained TEM images confirm microphase separation into rather large spherical domains for the investigated UHMW BCPs.

SEM measurements of the UHMW BCPs $\text{PI}_{20011}\text{-}b\text{-P4MS}_{3798}$ and $\text{PI}_{25060}\text{-}b\text{-P4MS}_{2758}$ were carried out and given in Figure 8. Interestingly, both investigated polymer samples revealed a mixture of spherical domains and elongated spherical domains stemming from freeze-fracturing. $\text{PI}_{25060}\text{-}b\text{-P4MS}_{2758}$ (Figure 8c,d) revealed a spherical morphology with an average sphere

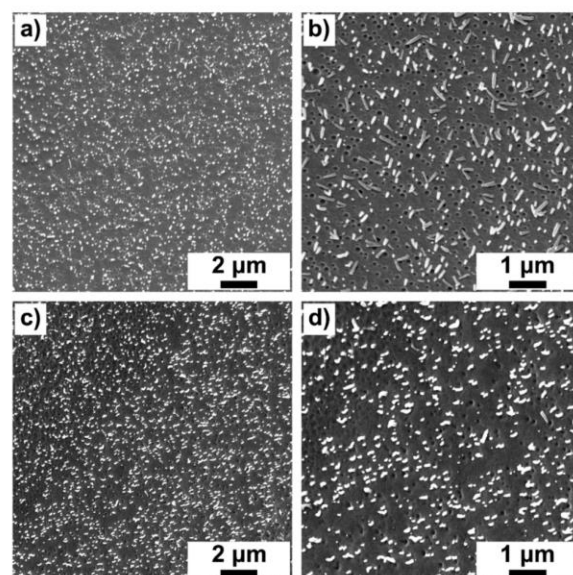


Figure 8. Cross-sectional SEM micrographs of the polymers $\text{PI}_{20011}\text{-}b\text{-P4MS}_{3798}$ (a,b) and $\text{PI}_{25060}\text{-}b\text{-P4MS}_{2758}$ (c,d). Bulk UHMW BCP films were solution-cast from CHCl_3 followed by freeze-fracturing. Scale bars correspond to 2 (a,c) and 1 μm (b,d).

diameter of about 97 ± 10 nm, while PI₂₀₀₁₁-*b*-P4MS₃₇₉₈ (Figure 8a,b) showed spherical objects of 122 ± 19 nm in size. In summary, TEM images and SEM images for these UHMW BCP samples are similar, showing disordered spherical domains of uniform size.

Optical Properties of the Tapered BCPs. The investigated bulk morphologies as obtained by TEM and SEM measurements for the UHMW BCPs consisting of PI and P4MS proved the existence of periodic, microphase-separated domains, that is, ordered lamellar and disordered spherical structures at the nanoscale. For better comparison, the values for the domain sizes of all samples are compiled in Table 4.

Table 4. Domain Sizes for Lamellar Periods d as well as Spherical Diameters d and Standard Deviations σ Derived from TEM and SEM Measurements

	polymer	d_{TEM} (nm)	σ_{TEM} (nm)	d_{SEM} (nm)	σ_{SEM} (nm)	
1	PI ₇₅₇₄ - <i>b</i> -P4MS ₄₉₅₁	196 ^a	27	183 ^a	27	L
		185 ^b	15	184 ^b	16	L
2	PI ₉₁₁₈ - <i>b</i> -P4MS ₅₃₆₄	185 ^a	20	193 ^a	26	L
3	PI ₂₀₀₁₁ - <i>b</i> -P4MS ₃₇₉₈			122	19	S
4	PI ₂₅₀₆₀ - <i>b</i> -P4MS ₂₇₅₈	97	10	97	12	S

^aFilm was solution-cast from chloroform. ^bFilm was solution-cast from THF. The last column gives the corresponding observed morphology from the SEM and TEM images: L (lamellae) and S (spheres in a matrix).

The sizes of the nanodomains determined by TEM were in accordance with the values for the domain sizes obtained by SEM measurements. Self-assembly of these UHMW PI-*b*-P4MS samples leads to microphase-separated domains with ordered domain sizes larger than 100 nm in the bulk state of the BCP films. Because of the size of the underlying BCP domains and according to Bragg's law of diffraction, the BCP films are capable of interacting with visible light. Therefore, excellent structural colors can be observed with the naked eye simply by drying the diluted BCP solutions as shown in Figure 9. All bulk films have a diameter of 1.5 cm and a thickness of 1 mm. Because of the bulk character of these films, there is no correlation between the film thickness and the interaction with light. Because already a few ordered layers suffice to generate structural colors, there is only a dependence of the reflection color on the film thickness in very thin films of our samples but not in bulk films as the ones used in this work.

Freestanding BCP films of PI₉₁₁₈-*b*-P4MS₅₃₆₄ (Figure 9d–f) and PI₇₅₇₄-*b*-P4MS₄₉₅₁ (Figure 9a–c,g) featured a lamellar morphology, and angle-dependent structural colors could be observed. Because of the increased order over rather larger film areas (Figure 6) and the uniform orientation of the lamellar domains parallel to the surface through the whole film, the THF-cast bulk film of the polymer PI₇₅₇₄-*b*-P4MS₄₉₅₁ featured even more brilliant structural colors (Figure 9a–c) in contrast to the chloroform-cast film (Figure 9g). While the BCP films with lamellar morphologies revealed angle-dependent structural colors, the films with spherical nanodomains revealed angle-independent blue structural colors (shown in Figure 9h) for PI₂₀₀₁₁-*b*-P4MS₃₇₉₈ and for PI₂₅₀₆₀-*b*-P4MS₂₇₅₈ (Figure 9i). All shown photonic bulk films were self-assembled by solvent annealing for 1 week. Indeed, already strong reflection colors could be observed after 2–3 days of solvent annealing, albeit

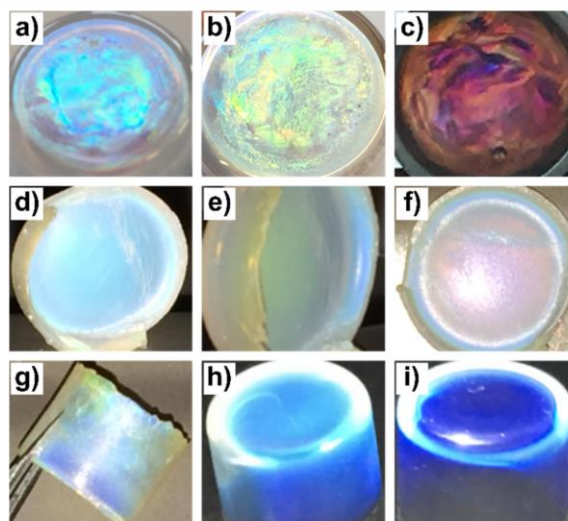


Figure 9. (a–c) Angle-dependent images of the THF-cast bulk UHMW BCP film of sample 1, PI₇₅₇₄-*b*-P4MS₄₉₅₁. (d–f) Angle-dependent images of the chloroform-cast bulk film of PI₉₁₁₈-*b*-P4MS₅₃₆₄. (g) Image of the chloroform-cast bulk film of PI₇₅₇₄-*b*-P4MS₄₉₅₁. (h) Image of the bulk film of PI₂₀₀₁₁-*b*-P4MS₃₇₉₈. (i) Image of the bulk film of PI₂₅₀₆₀-*b*-P4MS₂₇₅₈.

they can be further improved by prolonging the annealing times up to 6–7 days.

For further studies of the optical properties, the structural colors of the freestanding bulk BCP films were measured by UV/vis spectroscopy in the range of 350–800 nm. The corresponding UV/vis spectra of the THF-cast film of the polymer PI₇₅₇₄-*b*-P4MS₄₉₅₁ (sample 1, Table 2) are given in Figure 10. First, the reflectance spectrum at an incidence angle

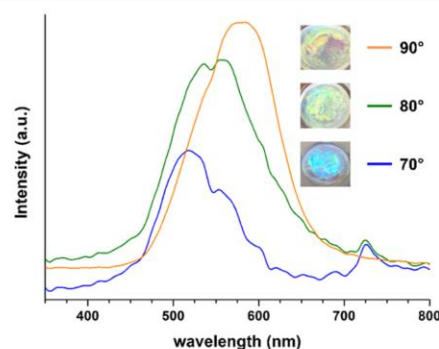


Figure 10. UV/vis spectra of the PI₇₅₇₄-*b*-P4MS₄₉₅₁ (sample 1) bulk film measured at a 90° (orange line), 80° (green line), and 70° (blue line) angle. The film was solution-cast from THF.

of 90° was measured by UV/vis spectroscopy, showing a reflection maximum at a wavelength of 580 nm. As shown in Figure 10, the film featured a yellow to orange reflection color in the bulk state at an angle of 90°, which is in good agreement with the measured reflection maximum of 580 nm.

The reflection colors of visible light can be described by Bragg's law of diffraction with the wavelength λ , the incidence angle α , the average refractive index n , and the distance d between parallel lattice planes.

$$\lambda = 2dn \sin(\alpha)$$

As we can estimate by Bragg's law with an average refractive index n of 1.54 ($n_{PI} = 1.51^{76}$ and $n_{P4MS} = 1.57^{77}$), a domain spacing of 188 nm is required for the reflection of visible light with a wavelength of 580 nm at an incident angle of 90° . This condition was fulfilled for the polymer $PI_{7574}\text{-}b\text{-}P4MS_{4951}$ and is in good agreement with the lamellar periods of 185 ± 15 and 184 ± 16 nm, as observed by TEM and SEM measurements, respectively, for the corresponding THF-cast bulk film (Figures 4 and 6). Additional angle-dependent UV/vis spectroscopy measurements were carried out with a goniometer, revealing the reflectance spectra at different viewing angles that are also displayed in Figure 10. By decreasing the incidence angle from 90° over 80° to 70° , the reflection peak followed a blue shift from 580 over 560 up to 520 nm, as shown in the small photographs of the bulk BCP films in Figure 10. These results are also in accordance with the law of Bragg. In summary for the symmetrical BCPs, the UHMW BCPs featuring a lamellar morphology ($PI_{9118}\text{-}b\text{-}P4MS_{5364}$ and $PI_{7574}\text{-}b\text{-}P4MS_{4951}$) revealed excellent angle-dependent reflection colors in the bulk state because of Bragg diffraction (cf. Figure 1b).

Finally, the structural colors of the BCPs exhibiting spherical nanodomains in the bulk state were investigated. The corresponding UV/vis spectra for $PI_{20011}\text{-}b\text{-}P4MS_{3798}$ and $PI_{25060}\text{-}b\text{-}P4MS_{2758}$ are given in Figure 11.

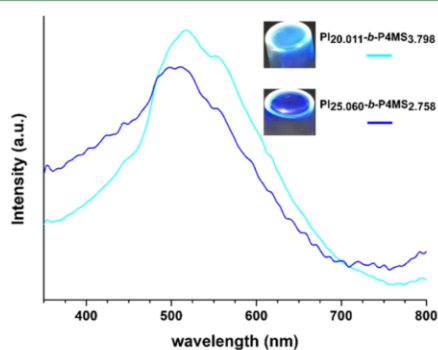


Figure 11. UV/vis spectra of $PI_{20011}\text{-}b\text{-}P4MS_{3798}$ (cyan blue line) and $PI_{25060}\text{-}b\text{-}P4MS_{2758}$ (blue line) bulk films measured at a 45° angle.

As a result of the disorder of the spherical morphology, no angle-dependent reflection color as observed for the lamellar morphology could be recorded at an incidence angle of 90° . Therefore, we measured the UV/vis spectra at an incidence angle of 45° , revealing a peak maximum at a wavelength of 520 nm for $PI_{20011}\text{-}b\text{-}P4MS_{3798}$ and of 510 nm for $PI_{25060}\text{-}b\text{-}P4MS_{2758}$, which is in accordance with the clearly visible blue structural color of the corresponding bulk films (photographs in Figure 11). While the reflection colors for the lamellar morphologies stemmed from classical Bragg diffraction, diffuse scattering of the spherical nanoobjects was the reason for the observed blue color. The spherical domains having a size of 97 and 122 nm act as single scattering centers for the visible light causing a blue structural color, which is also known as Lorenz–Mie-scattering.^{78,79}

CONCLUSIONS

We have introduced an efficient route for the preparation of UHMW $PI\text{-}b\text{-}P4MS$ tapered BCPs via statistical anionic

copolymerization in Cy in a single synthetic step. We take advantage of the highly disparate copolymerization parameters for the isoprene/4MS system in apolar solvents. Molar masses were in the range of $1101\text{--}2033\text{ kg mol}^{-1}$, as determined by SEC measurements. The successful formation of a tapered BCP structure was proven by ^1H NMR spectroscopy and DSC measurements, yielding two discrete glass-transition temperatures at -50°C , which can be assigned to the PI segment, and at 117°C belonging to the P4MS block segment. Microphase separation and the formation of nanodomains on the order of $100\text{--}200\text{ nm}$ in the bulk state were observed for the UHMW BCPs after solvent annealing by TEM measurements after block-selective staining of the PI segment with osmium tetroxide. To study the structure formation of freestanding films in the bulk state in more detail, additional SEM measurements were carried out. In the case of $PI_{9118}\text{-}b\text{-}P4MS_{5364}$ and $PI_{7574}\text{-}b\text{-}P4MS_{4951}$ (Φ_{PI} is 53 and 50%, respectively), lamellar morphologies with lamellar periods of $184\text{--}193\text{ nm}$ were observed, while $PI_{20011}\text{-}b\text{-}P4MS_{3798}$ and $PI_{25060}\text{-}b\text{-}P4MS_{2758}$ (Φ_{PI} is 78 and 86%, respectively) revealed spherical nanodomains on the order of 122 and 97 nm, respectively. Well-ordered homogeneous lamellar morphologies were obtained over rather large film areas of $90 \times 120\text{ }\mu\text{m}$ featuring intense iridescent structural colors. In contrast to the lamellar nanostructures, the order for spherical domains was found to be lower, yielding angle-independent blue colors because of interaction of single scattering centers with visible light. Photonic properties of the bulk films were investigated by UV/vis measurements, revealing angle-dependent reflection colors because of Bragg diffraction for $PI_{7574}\text{-}b\text{-}P4MS_{4951}$. When decreasing the incidence angle from 90° over 80° to 70° , the reflection peak exhibits a blue shift from 580 nm over 560 up to 520 nm. While the reflection colors for the lamellar morphologies were caused by Bragg diffraction, diffuse scattering of the spherical nanostructures was the mechanism for appearance of the bluish color in the case of the spherical nanodomains. The herein established route for convenient UHMW synthesis of BCPs and film formation thereof enabled tuning of the structural colors of the BCP nanostructures by varying the composition and molecular weight of the tapered UHMW BCPs. Furthermore, these BCPs offer the option to insert functional moieties to generate stimuli-responsive photonic materials via postmodification in the future.^{68,69,80}

To sum up, the presented anionic one-step statistical copolymerization represents a valuable strategy for the preparation of UHMW BCP-based photonic materials in the bulk state. In contrast to previously reported photonic structures based on linear BCPs, here, a nonconventional synthetic one-step approach for the generation of UHMW BCPs is reported, rendering additional synthesis steps such as postmodification or change of the polymerization mechanism unnecessary. Furthermore, the herein presented one-pot BCPs feature excellent photonic properties already in the bulk state, despite the absence of solvents, additional swelling of one or both block domains, or the addition of salts or homopolymers. Application of the materials is envisaged as dye- and pigment-free colorants, optical actuators, and switches as well as smart photonic gels.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsami.8b02848.

Additional data on the anionic polymerization of PI-*b*-P4MS, SEC and DSC measurements for BCPs, ¹H NMR spectra of PI-*b*-P4MS, additional SEM measurements of PI₇₅₇₄-*b*-P4MS₄₉₅₁ bulk films, schematic illustration for cutting direction, and STEM and corresponding EDS measurements of PI₂₅₀₆₀-*b*-P4MS₂₇₅₈ (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: M.Gallei@MC.tu-darmstadt.de.

ORCID

Holger Frey: 0000-0002-9916-3103

Markus Gallei: 0000-0002-3740-5197

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the German Research Foundation (DFG GA 2169/1-1) and the "Verband der chemischen Industrie e.V." (VCI) for the financial support of this work. The authors owe Prof. Bernd Stühn (TU Darmstadt, Institute of Condensed Matter Physics) a debt of gratitude for kind discussions. The authors thank Lilia Proskurjakov for help with anionic polymerization procedures and Sebastian Schöttner for STEM and EDS measurements.

REFERENCES

- (1) Tadepalli, S.; Slocik, J. M.; Gupta, M. K.; Naik, R. R.; Singamaneni, S. Bio-Optics and Bio-Inspired Optical Materials. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12705–12763.
- (2) Zhao, Y.; Xie, Z.; Gu, H.; Zhu, C.; Gu, Z. Bio-inspired variable structural color materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3297–3317.
- (3) Dumanli, A. G.; Savin, T. Recent advances in the biomimicry of structural colours. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6698–6724.
- (4) Hynninen, A.-P.; Thijssen, J. H. J.; Vermolen, E. C. M.; Dijkstra, M.; van Blaaderen, A. Self-assembly route for photonic crystals with a bandgap in the visible region. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 202–205.
- (5) De La Rue, R. Photonic Crystals: Microassembly in 3D. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 74–76.
- (6) González-Urbina, L.; Baert, K.; Kolaric, B.; Pérez-Moreno, J.; Clays, K. Linear and nonlinear optical properties of colloidal photonic crystals. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2268–2285.
- (7) Comoretto, D. *Organic and Hybrid Photonic Crystals*, 1st ed.; Springer International, 2015.
- (8) von Freymann, G.; Kitaev, V.; Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. Bottom-up assembly of photonic crystals. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2528–2554.
- (9) Takeoka, Y. Stimuli-responsive opals: colloidal crystals and colloidal amorphous arrays for use in functional structurally colored materials. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 6059–6074.
- (10) Li, F.; Josephson, D. P.; Stein, A. Colloidal assembly: the road from particles to colloidal molecules and crystals. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 360–388.
- (11) Galisteo-López, J. F.; Ibasate, M.; Sapienza, R.; Froufe-Pérez, L. S.; Blanco, Á.; López, C. Self-assembled photonic structures. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 30–69.
- (12) Gallei, M. Functional Polymer Opals and Porous Materials by Shear-Induced Assembly of Tailor-Made Particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *39*, 1700648.
- (13) Yablonoitch, E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2059–2062.
- (14) Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Iuzinov, I.; Minko, S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101–113.
- (15) Ge, J.; Yin, Y. Responsive photonic crystals. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 1492–1522.
- (16) Arsenaault, A. C.; Míguez, H.; Kitaev, V.; Ozin, G. A.; Manners, I. A Polychromatic, Fast Response Metallopolymer Gel Photonic Crystal with Solvent and Redox Tunability: A Step towards Photonic Ink (P-Ink). *Adv. Mater.* **2003**, *15*, S03–S07.
- (17) Schäfer, C. G.; Gallei, M.; Zahn, J. T.; Engelhardt, J.; Hellmann, G. P.; Rehahn, M. Reversible Light-, Thermo-, and Mechano-Responsive Elastomeric Polymer Opal Films. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2309–2318.
- (18) Scheid, D.; Lederle, C.; Vowinkel, S.; Schäfer, C. G.; Stühn, B.; Gallei, M. Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583–2590.
- (19) Lee, J.-H.; Koh, C. Y.; Singer, J. P.; Jeon, S.-J.; Maldovan, M.; Stein, O.; Thomas, E. L. 25th anniversary article: ordered polymer structures for the engineering of photons and phonons. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 532–569.
- (20) Paquet, C.; Kumacheva, E. Nanostructured polymers for photonics. *Mater. Today* **2008**, *11*, 48–56.
- (21) Yu, Y.-G.; Chae, C.-G.; Kim, M.-J.; Seo, H.-B.; Grubbs, R. H.; Lee, J.-S. Precise Synthesis of Bottlebrush Block Copolymers from ω -End-Norbornyl Polystyrene and Poly(4-tert-butoxystyrene) via Living Anionic Polymerization and Ring-Opening Metathesis Polymerization. *Macromolecules* **2018**, *51*, 447.
- (22) Liberman-Martin, A. L.; Chu, C. K.; Grubbs, R. H. Application of Bottlebrush Block Copolymers as Photonic Crystals. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, 1700058.
- (23) Miyake, G. M.; Piunova, V. A.; Weitekamp, R. A.; Grubbs, R. H. Precisely tunable photonic crystals from rapidly self-assembling brush block copolymer blends. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 11246–11248.
- (24) Miyake, G. M.; Weitekamp, R. A.; Piunova, V. A.; Grubbs, R. H. Synthesis of isocyanate-based brush block copolymers and their rapid self-assembly to infrared-reflecting photonic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14249–14254.
- (25) Sveinbjornsson, B. R.; Weitekamp, R. A.; Miyake, G. M.; Xia, Y.; Atwater, H. A.; Grubbs, R. H. Rapid self-assembly of brush block copolymers to photonic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2012**, *109*, 14332–14336.
- (26) Piunova, V. A.; Miyake, G. M.; Daeffler, C. S.; Weitekamp, R. A.; Grubbs, R. H. Highly ordered dielectric mirrors via the self-assembly of dendronized block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15609–15616.
- (27) Schacher, F. H.; Rupar, P. A.; Manners, I. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898–7921.
- (28) Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1325–1349.
- (29) Kim, H.-C.; Park, S.-M.; Hinsberg, W. D. Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146–177.
- (30) Lazzari, M.; Liu, G.; Lecommandoux, S. *Block Copolymers in Nanoscience*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (31) Staff, R. H.; Gallei, M.; Landfester, K.; Crespy, D. Hydrophobic Nanocontainers for Stimulus-Selective Release in Aqueous Environments. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4876–4883.
- (32) Schöttner, S.; Schaffrath, H.-J.; Gallei, M. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-Based Amphiphilic Block Copolymers for High Water Flux Membranes and Ceramic Templates. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7286–7295.
- (33) Nunes, S. P. Block Copolymer Membranes for Aqueous Solution Applications. *Macromolecules* **2016**, *49*, 2905–2916.
- (34) Stefk, M.; Guldin, S.; Vignolini, S.; Wiesner, U.; Steiner, U. Block copolymer self-assembly for nanophotonics. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5076–5091.

- (35) Lim, H. S.; Lee, J.-H.; Walish, J. J.; Thomas, E. L. Dynamic Swelling of Tunable Full-Color Block Copolymer Photonic Gels via Counterion Exchange. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8933–8939.
- (36) Sun, X.; Zhang, J.; Lu, X.; Fang, X.; Peng, H. Mechanochromic photonic-crystal fibers based on continuous sheets of aligned carbon nanotubes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3630–3634.
- (37) Chan, E. P.; Walish, J. J.; Urbas, A. M.; Thomas, E. L. Mechanochromic photonic gels. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3934–3947.
- (38) Fan, Y.; Walish, J. J.; Tang, S.; Olsen, B. D.; Thomas, E. L. Defects, Solvent Quality, and Photonic Response in Lamellar Block Copolymer Gels. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1130–1136.
- (39) Lee, W.; Yoon, J.; Thomas, E. L.; Lee, H. Dynamic Changes in Structural Color of a Lamellar Block Copolymer Photonic Gel during Solvent Evaporation. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6528–6532.
- (40) Park, T. J.; Hwang, S. K.; Park, S.; Cho, S. H.; Park, T. H.; Jeong, B.; Kang, H. S.; Ryu, D. Y.; Huh, J.; Thomas, E. L.; Park, C. Electrically Tunable Soft-Solid Block Copolymer Structural Color. *ACS Nano* **2015**, *9*, 12158–12167.
- (41) Walish, J. J.; Kang, Y.; Mickiewicz, R. A.; Thomas, E. L. Bioinspired Electrochemically Tunable Block Copolymer Full Color Pixels. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3078–3081.
- (42) Kang, H. S.; Lee, J.; Cho, S. M.; Park, T. H.; Kim, M. J.; Park, C.; Lee, S. W.; Kim, K. L.; Ryu, D. Y.; Huh, J.; Thomas, E. L.; Park, C. Printable and Rewritable Full Block Copolymer Structural Color. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700084.
- (43) Ahn, Y.; Kim, E.; Hyon, J.; Kang, C.; Kang, Y. Photoresponsive block copolymer photonic gels with widely tunable photosensitivity by counter-ions. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, OP127.
- (44) Hustad, P. D.; Marchand, G. R.; Garcia-Meitin, E. I.; Roberts, P. L.; Weinhold, J. D. Photonic Polyethylene from Self-Assembled Mesophases of Polydisperse Olefin Block Copolymers. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3788–3794.
- (45) Boyle, B. M.; French, T. A.; Pearson, R. M.; McCarthy, B. G.; Miyake, G. M. Structural Color for Additive Manufacturing: 3D-Printed Photonic Crystals from Block Copolymers. *ACS Nano* **2017**, *11*, 3052–3058.
- (46) Yoon, J.; Lee, W.; Thomas, E. L. Optically Pumped Surface-Emitting Lasing Using Self-Assembled Block-Copolymer-Distributed Bragg Reflectors. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2211–2214.
- (47) Yoon, J.; Lee, W.; Thomas, E. L. Highly Oriented Thin-Film Microdomain Patterns of Ultrahigh Molecular Weight Block Copolymers via Directional Solidification of a Solvent. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2691–2694.
- (48) Song, D.-P.; Li, C.; Li, W.; Watkins, J. J. Block Copolymer Nanocomposites with High Refractive Index Contrast for One-Step Photonics. *ACS Nano* **2016**, *10*, 1216–1223.
- (49) Song, D.-P.; Li, C.; Colella, N. S.; Lu, X.; Lee, J.-H.; Watkins, J. J. Thermally Tunable Metalodielectric Photonic Crystals from the Self-Assembly of Brush Block Copolymers and Gold Nanoparticles. *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 1169–1175.
- (50) Huang, Y.; Zheng, Y.; Pribyl, J.; Benicewicz, B. C. A versatile approach to different colored photonic films generated from block copolymers and their conversion into polymer-grafted nanoplatelets. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 9873–9878.
- (51) Guldin, S.; Kolle, M.; Stefik, M.; Langford, R.; Eder, D.; Wiesner, U.; Steiner, U. Tunable mesoporous bragg reflectors based on block-copolymer self-assembly. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3664–3668.
- (52) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (53) Boyer, C.; Corrigan, N. A.; Jung, K.; Nguyen, D.; Nguyen, T.-K.; Adnan, N. N. M.; Oliver, S.; Shanmugam, S.; Yeow, J. Copper-Mediated Living Radical Polymerization (Atom Transfer Radical Polymerization and Copper(0) Mediated Polymerization): From Fundamentals to Bioapplications. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1803–1949.
- (54) Keddie, D. J. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 496–505.
- (55) Ellison, C. J.; Mundra, M. K.; Torkelson, J. M. Impacts of Polystyrene Molecular Weight and Modification to the Repeat Unit Structure on the Glass Transition-Nanoconfinement Effect and the Cooperativity Length Scale. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1767–1778.
- (56) Motokawa, R.; Taniguchi, T.; Kumada, T.; Iida, Y.; Aoyagi, S.; Sasaki, Y.; Kohri, M.; Kishikawa, K. Photonic Crystals Fabricated by Block Copolymerization-Induced Microphase Separation. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6041–6049.
- (57) Mapas, J. K. D.; Thomay, T.; Cartwright, A. N.; Ilavsky, J.; Rzaev, J. Ultrahigh Molecular Weight Linear Block Copolymers: Rapid Access by Reversible-Deactivation Radical Polymerization and Self-Assembly into Large Domain Nanostructures. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3733–3738.
- (58) Grubbs, R. B.; Grubbs, R. H. 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization—Emphasizing the Molecule in Macromolecules. *Macromolecules* **2017**, *50*, 6979–6997.
- (59) Chiang, Y.-W.; Chou, C.-Y.; Wu, C.-S.; Lin, E.-L.; Yoon, J.; Thomas, E. L. Large-Area Block Copolymer Photonic Gel Films with Solvent-Evaporation-Induced Red- and Blue-Shift Reflective Bands. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4004–4011.
- (60) Urbas, A.; Sharp, R.; Fink, Y.; Thomas, E. L.; Xenidou, M.; Fetters, L. J. Tunable Block Copolymer/Homopolymer Photonic Crystals. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 812–814.
- (61) Grune, E.; Johann, T.; Appold, M.; Wahlen, C.; Blankenburg, J.; Leibig, D.; Müller, A. H. E.; Gallei, M.; Frey, H. Tapered Block Copolymers with Narrow Taper: A Fundamental Study Reveals that one Methyl Group Makes the Difference. *Macromolecules* **2018**, *51*, 3527–3537.
- (62) Gotro, J. T.; Graessley, W. W. Model hydrocarbon polymers: rheological properties of linear polyisoprenes and hydrogenated polyisoprenes. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2767–2775.
- (63) Widmaier, J. M.; Meyer, G. C. Glass Transition Temperature of Anionic Polyisoprene. *Macromolecules* **1981**, *14*, 450–452.
- (64) Chikhaoui-Grioune, D.; Benaboura, A.; Jérôme, R. Synthesis and characterization of novel vinyl copolymers containing N-vinylphthalimide: Comonomers reactivity ratios and thermal stability. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3849–3855.
- (65) Peinemann, K.-V.; Abetz, V.; Simon, P. F. W. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 992.
- (66) Laforest, N.; Bas, C.; De Baerdemaeker, J.; Dauwe, C. Modeling the time and temperature dependence of the oPs formation probability in polystyrene and its derivatives. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2009**, *47*, 2063–2073.
- (67) Worsfold, D. J.; Bywater, S. Anionic Polymerization of Isoprene. *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 2884–2892.
- (68) Rüttiger, C.; Appold, M.; Didzoleit, H.; Eils, A.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Stühn, B.; Gallei, M. Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers. *Macromolecules* **2016**, *49*, 3415–3426.
- (69) Appold, M.; Rüttiger, C.; Kuttich, B.; Stühn, B.; Gallei, M. Polyvinylpyridine-Grafted Block Copolymers by an Iterative All-Anionic Polymerization Strategy. *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219*, 1700187.
- (70) Wu, L.; Cochran, E. W.; Lodge, T. P.; Bates, F. S. Consequences of Block Number on the Order-Disorder Transition and Viscoelastic Properties of Linear (AB)_n Multiblock Copolymers. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3360–3368.
- (71) Brandrup, J. I.; Edmund, E. A.; Grulke, H.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons, 1999.
- (72) Kato, K. Osmium Tetroxide Fixation of Rubber Latices. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1966**, *4*, 35–38.
- (73) Mark, J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*; Springer, 2007.
- (74) Yu, X.; Wang, X.; Wang, H.; Li, X.; Gao, J. Prediction of solubility parameters for polymers by a QSPR model. *QSAR Comb. Sci.* **2006**, *25*, 156–161.
- (75) Gleinser, W.; Maier, D.; Schneider, M.; Weese, J.; Friedrich, C.; Honerkamp, J. Estimation of Sphere-Size Distributions in Two-Phase Polymeric Materials from Transmission Electron Microscopy Data. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *53*, 39–50.

(76) Urbas, A.; Fink, Y.; Thomas, E. L. One-Dimensionally Periodic Dielectric Reflectors from Self-Assembled Block Copolymer-Homopolymer Blends. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4748–4750.

(77) Jeon, S.-J.; Chiappelli, M. C.; Hayward, R. C. Photocrosslinkable Nanocomposite Multilayers for Responsive 1D Photonic Crystals. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 722–728.

(78) Retsch, M.; Schmelzeisen, M.; Butt, H.-J.; Thomas, E. L. Visible mie scattering in nonabsorbing hollow sphere powders. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1389–1394.

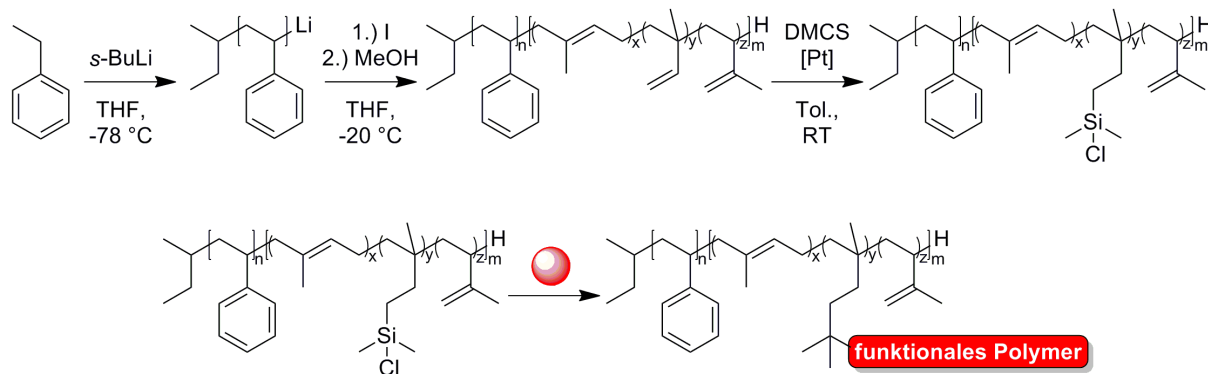
(79) Jia, L.; Thomas, E. L. Optical forces and optical torques on various materials arising from optical lattices in the Lorentz-Mie regime. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 125128.

(80) Appold, M.; Mari, C.; Lederle, C.; Elbert, J.; Schmidt, C.; Ott, L.; Stühn, B.; Gasser, G.; Gallei, M. Multi-stimuli responsive block copolymers as a smart release platform for a polypyridyl ruthenium complex. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 890–900.

7.2 Hochmolekulare funktionale *Graft*-Blockcopolymere

In den bisher vorgestellten Arbeiten wurde die Herstellung photonischer Materialien auf der Basis ultrahochmolekularer Blockcopolymere beschrieben, wobei nicht funktionale Polymere wie Polystyrol oder Polyisopren jeweils die Matrixkomponente bilden und das funktionale Blocksegment als Unterschusskomponente vorliegt. Allerdings besteht im technologischen Sektor ein immer stärkeres Interesse an schaltbaren Materialien, weshalb auch ein gesteigertes Bestreben in der Entwicklung *Stimulus-responsiver* photonischer Materialien zur Verwendung als optische Sensoren besteht. Um solche Materialien im Hinblick auf eine Anwendung als optische Sensoren besonders effektiv zu gestalten, ist es äußerst wirkungsvoll die Polymerarchitektur so zu gestalten, dass das funktionale Blocksegment die Matrixkomponente bildet, da eine deutlich höhere Sensitivität in Bezug auf die Schaltbarkeit erreicht wird. Aufgrund der höheren Polarität von funktionalen Monomeren im Vergleich zu Styrol oder Isopren, lassen sich diese allerdings erheblich schwerer aufreinigen und neigen in der anionischen Polymerisation zu Nebenreaktionen, weshalb die Synthese zu hohen Molekulargewichten von über 10^6 g/mol extrem schwierig ist.

Um diese Schwierigkeiten umgehen zu können, wird in den nächsten Abschnitten eine Strategie zur Funktionalisierung von klassischen Blockcopolymeren mit *Stimulus-responsiven* Segmenten vorgestellt, um funktionale hochmolekulare *Graft*-Blockcopolymere zu generieren. Als Ausgangspunkt dient hierbei die Synthese von PS-*b*-PI Blockcopolymeren, da sich diese zum einen einfach zu hohen Molekulargewichten polymerisieren lassen und zum anderen eine Postfunktionalisierung durch die vorhandenen Doppelbindungen im PI realisiert werden kann. Nach erfolgreicher anionischer Polymerisation von Styrol und Isopren werden die BCPs mit Dimethylchlorsilan (DMCS) in Anwesenheit des KARSTEDT Katalysators hydrosilyliert und anschließend in einer *grafting-to* Strategie mit „lebenden“ Makroanionen funktionalisiert (**Schema 7-1**). Diese iterative anionische *grafting-to* Polymerisationsstrategie sowie der Einfluss auf die Mikrophasenseparation werden in den nächsten Kapiteln näher beschrieben.



Schema 7-1: Syntheschema für die anionische *grafting-to* Strategie zur Generierung von *Graft*-Blockcopolymeren.

7.2.1 Ferrocen-haltige *Graft*-Blockcopolymere

Stimulus-responsive Polymere haben in der Wissenschaft in den letzten Jahren enorm an Bedeutung gewonnen, da sie ihre Konformation durch das Einwirken äußerer Reize reversibel ändern können und somit geeignete Kandidaten zur Entwicklung neuer intelligenter weicher Materie sind. Auf ein breites Interesse stößt hierbei der Reduktions-Oxidations-*stimulus*, da dieser im Vergleich zu herkömmlichen Reizen wie mechanischer Stress, Licht oder der Salzkonzentration eine sehr schnelle Schaltbarkeit gewährleistet. Insbesondere eignen sich hierzu Ferrocen-haltige Polymere, da die Reduktions-Oxidations-Reaktion vom hydrophoben Ferrocen zum hydrophilen Ferrocenium-Ion vollständig reversibel abläuft. Allerdings ist die Polymerisation von Ferrocen-haltigen Monomeren, insbesondere von Vinylferrocen (VFc) zu hohen Molekulargewichten nicht möglich.

Wie im weiteren Verlauf dieses Kapitels beschrieben wird, können diese Probleme mithilfe einer iterativen anionischen *grafting-to* Polymerisationsstrategie umgangen werden. Hierzu wurden PS-*b*-PI Blockcopolymere nach einer platinkatalysierten Hydrosilylierung mit lebenden Polyvinylferrocen- (PVFc) und Polydimethylsilaferrocenophan-Makroanionen (PFS) erfolgreich funktionalisiert. Die erfolgreiche Synthese der ultrahochmolekularen blockselektiven Metallopolymere-*gegrafteten* Copolymere mit 34 Vol.% PVFc und 43 Vol.% PFS konnte hierbei mittels ¹H-NMR Spektroskopie, Größenausschlusschromatographie und dynamischer Differenzkalorimetrie nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde die Mikrophasenseparation dieser neuen Metallopolymere-haltigen *Graft*-Blockcopolymere mittels transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen näher untersucht. Hierbei zeigten insbesondere die PS-*b*-(PI-*g*-PVFc) *Graft*-Blockcopolymere faszinierende Morphologien, welche intensiver studiert wurden. Mithilfe der Rasterkraftmikroskopie, der Kleinwinkel- und Weitwinkel-Röntgen-Streuung konnte gezeigt werden, dass die PVFc-Segmente sphärische Unterstrukturen innerhalb der lamellaren PI-Domänen ausbilden. Im Gegensatz hierzu führte das *grafting-to* der PFS Ketten auf die PS-*b*-PI Blockcopolymere zu einer Änderung der ursprünglich lamellaren Morphologie des Blockcopolymers zu einer Kugelmorphologie, bei der PI-*g*-PFS die Matrix und PS die Kugeldomänen ausbildet.

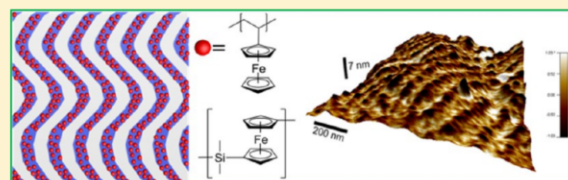
Der nachfolgende Artikel wurde bereits unter dem Titel „Structure Formation of Metallopolymere-Grafted Block Copolymers“ in *Macromolecules*, **2016**, *49*, 3415-3426 veröffentlicht und mit Genehmigung der *American Chemical Society* (Copyright © 2016) übernommen. Die Erstautorenschaft wurde hierbei mit Christian Rüttiger geteilt.

Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers

Christian Rüttiger,[†] Michael Appold,[†] Haiko Didzoleit,[‡] Adjana Eils,^{§,||} Christian Dietz,^{§,||} Robert W. Stark,^{§,||} Bernd Stühn,[‡] and Markus Gallei^{*,†}[†]Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany[‡]Institute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstraße 8, D-64289 Darmstadt, Germany[§]Center of Smart Interfaces, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 16, D-64287 Darmstadt, Germany^{||}Physics of Surfaces, Institute of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 2, D-64287 Darmstadt, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Microphase separation drives the structure formation in block copolymers. Here, functional metallopolymer-grafted diblock copolymers consisting of polystyrene-*block*-polyisoprene (PS-*b*-PI) as polymer backbone featuring low molar mass polyferrocenyldimethylsilane (PFS) and polyvinylferrocene (PVFc) are synthesized via an iterative anionic grafting-to polymerization strategy. PS-*b*-PI block copolymers having about 30 mol % 1,2-polyisoprene moieties are subjected to platinum-catalyzed hydrosilylation reaction for the introduction of chlorosilane groups. The Si–Cl moieties are shown to efficiently react with the active metallopolymers yielding block-selective metallopolymer-grafted copolymers with 34 vol % PVFc and 43 vol % PFS as evidenced by ¹H NMR spectroscopy as well as size exclusion chromatography. The microphase separation of the functional metallopolymer-grafted block copolymers is evidenced via TEM measurements revealing fascinating morphologies. The structure formation of the PVFc-grafted block copolymers is studied in more detail by TEM, small-angle X-ray scattering, wide-angle X-ray scattering, and atomic force microscopy measurements evidencing a lamellar morphology featuring a spherical substructure for the PVFc segments inside the polyisoprene lamellae.



INTRODUCTION

Functional block copolymers are a technologically highly relevant class of polymers. Block copolymers consist of two or more polymer segments covalently connected to each other. They have attracted enormous attention due to their unique capability of undergoing microphase separation in the bulk state or for self-organization in (selective) solvents.^{1–6} In this regard a plethora of nanostructures comprising spheres, cylinders, lamellae, co-continuous, and other structures as well as porous structures could be obtained.^{7,8} Nowadays, there are already many applications for block copolymers ranging for instance from the fields of nanolithography to drug delivery to separation technologies.⁴ Furthermore, functional block copolymers can be designed to consist of so-called stimulus-responsive polymers, i.e., polymers which are capable of changing their conformation and solubility or even break or form covalent bonds caused by different external triggers such as the change of temperature, pH value, light, redox reagents, or electrical field.^{9–21} Especially redox-responsive systems for instance based on the interconversion of thiols and disulfides play a crucial role in many important biological processes. Concerning recent activities in the field of biomedical applications based on the redox chemistry of thiols, readers are referred to the review by Tirelli et al.²² Another prominent redox couple is the ferrocenium/ferrocene molecule which

shows complete reversibility in redox reactions for biosensor applications, for self-healing materials, or in catalysis.^{23–26} Ferrocene-containing polymers feature an excellent combination of redox, mechanical, semiconductive, photophysical, optoelectronic, magnetic, and catalytic properties.^{27–34} A very recent review highlighting the progress of metallopolymers for biomedical applications is given by Tang et al.³⁵ While the ferrocene moieties as part of the polymer structure are oxidized, a dramatic increase in hydrophilicity and thus a swelling due to the resulting polyelectrolyte effect could be observed. For example, Vancso et al. took advantage of redox-switchable polyferrocenyldimethylsilanes in composite colloidal crystal films³⁶ or for changing the permeability in polyelectrolyte multilayer capsules.³⁷ The hydrophobic-to-hydrophilic transition upon oxidation of polyvinylferrocene-based block copolymer nanocapsules was used to release a hydrophobic payload.²⁰ Recent investigations of immobilized ferrocene-containing polymers unveiled that these materials can be rapidly stimulated regarding their swelling behavior or the change of local polarity at a variety of surfaces and in mesopores.^{38–41} From a polymer chemist's point of view, there are two general polymer

Received: March 21, 2016

Revised: April 15, 2016

Published: April 26, 2016

architectures bearing the ferrocene motif: (i) ferrocene as integral part of the polymer backbone and (ii) the ferrocene laterally bonded to the polymer chain. In the case of main-chain metallocopolymers, a major breakthrough represents the ring-opening polymerization (ROP) of strained *ansa*-metallocenophanes found by Manners and co-workers, yielding interesting metallocopolymer materials.^{42–44} Since Manners' discovery, high-molecular-weight polyferrocenylsilanes (PFS) and manifold PFS-based block copolymers with interesting properties were synthesized.⁴⁵ Compared to these metallocopolymers, controlled polymerization and block copolymer formation of side-chain ferrocene monomers suffered from major drawbacks, although the first ferrocene-containing polymer, polyvinylferrocene (PVFc), was already synthesized by Arimoto and Haven in the early 1950s.⁴⁶ While polymerizing VFc by radical means, a single electron transfer of the electron-rich ferrocene motif and the radical propagating chain occurs as evidenced by Georges and Hayes for VFc by using electron spin resonance spectroscopy.^{47,48} On the other hand, in the 1970s Pittman and co-workers succeeded in (co)polymerizing ferrocenyl (meth)acrylates.^{49–52} However, the success to produce well-defined metallocopolymers and block copolymers thereof featuring narrow molecular weight distributions was rather limited. In some more recent studies, the ferrocenyl methyl methacrylate monomer (FMMA) was polymerized using anionic polymerization protocols yielding high-molar-mass polymers up to 180 kg mol^{−1} featuring low polydispersities ($\bar{D} \leq 1.05$), block copolymer architectures, and star-branched metallocopolymer architectures.^{53–55} However, only a few studies on the anionic polymerization of vinylferrocene (VFc) were reported. The preparation of rather low molar mass PVFc with polystyrene, poly(methyl methacrylate), poly(propylene sulfide), poly(2-vinylpyridine), poly(ethylene oxide), polycarbosilanes, and polylactide as second block segment is known.^{54,56–59} An excellent review in the field of side-chain metallocopolymers is given by Tang and co-workers.⁶⁰

Despite the tremendous efforts of the community in terms of functional block copolymer synthesis during the past decades, there are still challenges to overcome in the field of living and controlled polymerization strategies for metal-containing monomers. One convenient approach for the preparation of functional block copolymers is the postmodification of classical block copolymer architectures with functional segments. Exemplarily, polymer postmodification methods for introducing pendant functional or nonfunctional side groups into (carbo)silane- or siloxane-based polymers focus on hydrosilylation, hydroboration, and thiol–ene chemistry.^{61–66} In general, controlled and so-called “living” polymerization strategies are promising routes for the preparation of polymer brushes and grafted polymers leading to precisely defined polymeric architectures.^{67–70} Especially anionic polymerization provides access to well-defined graft and comblike polymers and block copolymers.⁷¹ A precise control over the polymer architecture can be achieved as depicted in Figure 1. Starting from a block

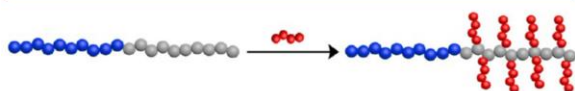


Figure 1. Iterative grafting to approach of living (functional) polymer chains to a block copolymer for the formation of selectively grafted block copolymers.

copolymer structure featuring additional reactive moieties in one block segment, selectively grafted block copolymer structures can be obtained by applying grafting-to protocols of “living” chains (red) to the polymer backbone. There, the grafting-to methodology focuses on the nucleophilic attack of active polymer chains to electrophilic sites at the polymer main chain.

For example, Zhang et al. reported the preparation of cylindrical polymer brushes featuring dendritic side chains via an iterative anionic polymerization protocol for polyisoprene-*block*-polystyrene.⁷² As another example, polybutadiene (PBd) can be grafted with polystyrene (PS) by anionic polymerization after hydrosilylation of the PBd backbone with pendant chlorosilane groups.^{73–75}

The present study describes the preparation of the polyvinylferrocene (PVFc)- and polyferrocenyldimethylsilane (PFS)-grafted block copolymers by using an iterative anionic polymerization strategy. Polystyrene-*block*-polyisoprene (PS-*b*-PI) is hydrosilylated with chlorosilane moieties for successive anionic grafting-to of active PVFc and PFS metallocopolymer chains. Structural and thermal characterization of the grafted diblock copolymers is carried out involving NMR analysis, size exclusion chromatography (SEC), SEC with multiangle laser light scattering (SEC-MALLS) detector, and differential scanning calorimetry (DSC). To gain insights into the structure formation caused by microphase separation of these functional metallocopolymer-grafted block copolymers in the bulk state, samples are investigated by transmission electron microscopy (TEM), small-angle X-ray scattering measurements (SAXS), wide-angle X-ray scattering (WAXS), and atomic force microscopy (AFM).

EXPERIMENTAL SECTION

Reagents. All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, and ABCR and used as received unless stated otherwise. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. Tetrahydrofuran (THF) and toluene were distilled from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo-transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryo-transfer. Vinylferrocene⁵⁹ and 1,1'-dimethylsilaferrocenophane⁷⁶ were synthesized and purified as described elsewhere. Styrene and isoprene were dried by stirring over calcium hydride (CaH₂) or triethylaluminum and cryo-transferred prior to use. Lithium chloride (LiCl) was dissolved in a small amount of purified THF and placed into an ampule. After removing the THF in vacuum, the ampule was carefully heated out under high vacuum, refilled with nitrogen, and then stored in a glovebox. Chlorodimethylsilane was stirred over CaH₂, distilled, and carefully degassed by repeated freeze–pump–thaw cycles. Platinum(0)–1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylene (2 wt % Pt) was used as received. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus.

Instrumentation. NMR spectra were recorded with a Bruker DRX 500 NMR or with a Bruker DRX 300 spectrometer working at 500 or 300 MHz (¹H NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to tetramethylsilane. Standard SEC was performed with THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min^{−1}) on a SDV column set from PSS (SDV 10³, SDV 10⁵, and SDV 10⁶) at 30 °C. Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz). For the SEC-MALLS experiments, a system composed of a Waters 515 pump (Waters, Milford, CT), a TSP AS100 autosampler, a Waters column oven, a Waters 486 UV detector operating at 254 nm, a Waters 410 RI detector, and a DAWN DSP light scattering detector (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. For data acquisition and evaluation of the light-scattering experiments, Astra version 4.73

(Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. The light-scattering instrument was calibrated using pure toluene, assuming a Rayleigh ratio of $9.78 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ at 690 nm. An injection volume of 118 μL , a sample concentration of 1–2 g L^{-1} , a column temperature of 35 $^{\circ}\text{C}$, and a THF flow rate of 1 mL min^{-1} have been applied. SEC analysis was performed on a high resolution column set from PSS (SDV 5 μm 10^6 \AA , SDV 5 μm 10^5 \AA , and SDV 5 μm 10^3 \AA). WAXS measurements were conducted using a Stoe Stadi P with Ge_{111} as monochromator and a wavelength of $\text{Mo K}\alpha = 0.7093 \text{ \AA}$. TEM experiments were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. Atomic force microscopy (AFM) experiments were performed in air using a Cypher atomic force microscope (Asylum Research, Santa Barbara, CA) and PPP-ZEHR cantilevers (NanoAndMore GmbH, Wetzlar, Germany) with force constants of $k \approx 20 \text{ N m}^{-1}$ as determined by Sader's method.⁷⁷ Measurements were done in the phase imaging (monomodal) and multifrequency (bimodal) mode of atomic force microscopy. For phase imaging only the first eigenmode of the cantilever was driven; for bimodal imaging the first two eigenmodes of the cantilever were simultaneously driven ($f_1 \approx 130 \text{ kHz}$, $f_2 \approx 790 \text{ kHz}$). In both modes, amplitude and phase responses were recorded. In bimodal AFM the free oscillation amplitudes of both modes were driven to $A_{01} \approx 100 \text{ nm}$ and $A_{02} \approx 3 \text{ nm}$, respectively. For imaging, the amplitude of the first eigenmode was tracked (amplitude modulation). A relatively low amplitude set point ratio $A_{\text{sp}}/A_{01} \approx 0.55$ was chosen to enhance the compositional contrast of the polymer samples and to ensure that the atomic force microscope was operated in the net repulsive regime. The images (256×256 pixels) were obtained with a scan speed of $2\text{--}4 \mu\text{m s}^{-1}$. All images were first-order flattened to remove sample tilt and to correct for thermal drift.

Small-angle X-ray scattering (SAXS) was performed using a laboratory Kratky compact camera by Anton-Paar. We use the $\text{K}\alpha$ line of a copper X-ray tube with a wavelength of $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ monochromated by a nickel filter and collimated by a slit collimation system. Measured data were desmeared by an algorithm proposed by Strobl,⁷⁸ resulting in intensity vs magnitude of the scattering vector $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$, with 2θ denoting the scattering angle. For determining the thermal properties of the polymers, differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC-1 in a temperature range from -30 to $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ or $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ with a heating rate of 10 K min^{-1} .

Anionic Block Copolymerization of Styrene and Isoprene. Exemplary Synthesis of a Poly(styrene-block-isoprene) Featuring a Molar Mass of 148 kDa ($\text{PS}_{860}\text{-b-PI}_{782}$). In an ampule equipped with a stirring bar, 1730 mg (16.61 mmol) of neat styrene was dissolved in 45 mL of dry THF, and the solution was cooled down to $-78 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The polymerization was initiated by quick addition of 13.5 μL of *sec*-BuLi (0.018 mmol, 1.3 M solution in hexane) with a syringe. The solution was stirred for 1 h to ensure complete conversion. After taking an aliquot for SEC measurement, 2050 mg (30.09 mmol) of precooled ($-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) isoprene was quickly added with a syringe, and the reaction was stirred for 12 h at $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. After adding a small amount of degassed methanol, the polymer was poured into a 10-fold excess of methanol. The polymer was collected by filtration, washed with methanol, dried under vacuum, and stored under argon or nitrogen at $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (yield: 2400 mg, 63.5%). SEC (vs PS): PS-precursor: $M_n = 89\,600 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 93\,200 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.04$. PS-*b*-PI: $M_n = 145\,000 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 147\,900 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.02$. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3 , δ in ppm): 7.19–6.91 (m, 3- $\text{H}_{1/2}$), 6.77–6.36 (m, 2- H_3), 5.93–5.64 (m, 1- H_6), 5.13–4.78 (m, 3- $\text{H}_{4/5}$), 4.78–4.55 (m, 2- H_7), 2.21–0.92 (alkyl).

Hydrosilylation of Polystyrene-block-Polyisoprene with Chlorodimethylsilane. Exemplary Synthesis for $\text{PS}_{860}\text{-b-PI}_{782}$ Featuring 32 mol % Chlorodimethylsilane Moieties. In an ampule equipped with a stirring bar 2200 mg of block copolymer (PS-*b*-PI, featuring 2.57 mmol of 1,2-PI-units as determined by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy) was dissolved in 30 mL of dry toluene. After adding 280 μL of chlorodimethylsilane (2.57 mmol) and 293.2 μL of Karstedt

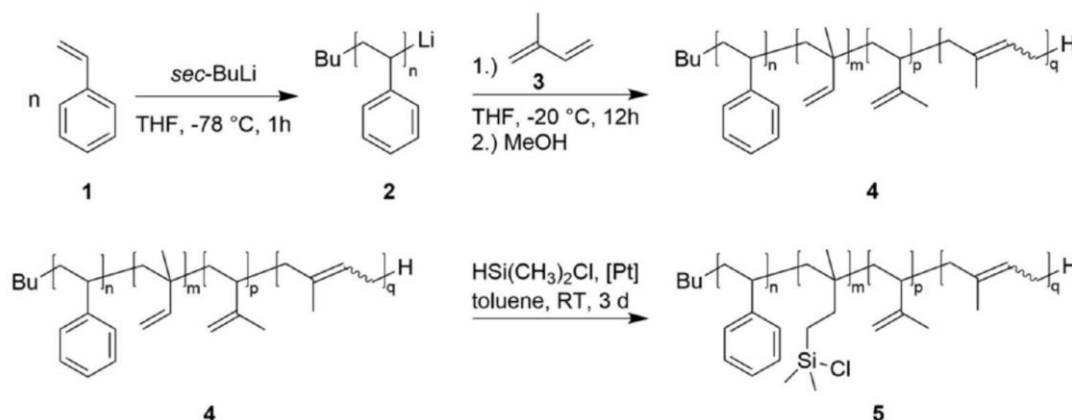
catalyst solution (0.0257 mmol of Pt, 2 wt % in xylene) with a syringe, the mixture was stirred for 72 h at room temperature. The solution was evaporated in a high vacuum for 12 h in order to remove the solvent and the residual chlorodimethylsilane. The residue was dissolved in 22 mL of dry THF and used for the following anionic grafting to experiments.

Anionic Polymerization of Vinylferrocene and Grafting to Hydrosilylated $\text{PS}_{860}\text{-b-PI}_{782}$. In an ampule equipped with a stirring bar 400 mg (9.44 mmol; 10 equiv with respect to the living PVFc chain ends) of LiCl was dissolved in 10 mL of dry THF followed by the addition of 75 μL of a 1.3 M solution of *sec*-BuLi in hexane with a syringe. After stirring for 12 h, 1000 mg (4.72 mmol) of VFc was dissolved and cooled to $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ prior to the initiation of the anionic polymerization by the quick addition of 625 μL of *n*-BuLi (1.00 mmol, 1.6 M solution in hexane) with a syringe. The mixture was stirred for 3 h, and an aliquot was taken for SEC measurement. After that time, 5 mL of the hydrosilylated $\text{PS}_{860}\text{-b-PI}_{782}$ (500 mg in THF featuring 0.584 mmol of 1,2-PI units as determined by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy) stock solution in THF was stirred in a second ampule. The PVFc macroinitiator solution was added to the hydrosilylated block copolymer solution using a syringe. The mixture was stirred at room temperature for an additional 72 h. After that time, the solution was poured into a 10-fold excess of methanol for polymer precipitation. For separation of nongrafted PVFc, the filtered polymer was dissolved in THF and treated with 500 mg of iron(III) chloride (3.08 mmol) in order to oxidize the ferrocene moieties. The color of the solution immediately turned from pale yellow to green. Acetonitrile was added dropwise until a greenish solid precipitated. The polymer was filtered and dissolved in THF followed by the addition of 400 mg (2.27 mmol) of ascorbic acid. After stirring for 1 h the mixture was poured into a 10-fold excess of methanol. The polymer was filtered, washed with methanol, dried in a vacuum, and stored cool under an inert atmosphere. Yield: 590 mg. SEC-MALLS: PVFc: $M_n = 2500 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 3400 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.35$. SEC (vs PS): PS-*b*-PI-*g*-PVFc: $M_n = 249\,000 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 667\,000 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 2.68$. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3 , δ in ppm): 7.19–6.88 (m, 3- $\text{H}_{1/2}$), 6.82–6.31 (m, 2- H_3), 5.89–5.73 (m, H_6), 5.15–4.80 (m, $\text{H}_{4/5}$), 4.80–4.55 (m, H_7), 4.49–3.77 (m, 9- H_9), 2.68–0.84 (alkyl), 0.04–(–)0.24 (m, 6- H_8).

Anionic Polymerization of 1,1'-Dimethylsilaferrocenophane and Grafting to Hydrosilylated $\text{PS}_{727}\text{-b-PI}_{658}$. An amount of 1200 mg of 1,1'-dimethylsilaferrocenophane (4.96 mmol) was dissolved in 10 mL of dry THF in an ampule equipped with a stirring bar followed by the quick addition of 750 μL of *n*-BuLi (1.20 mmol, 1.6 M solution in hexane) using a syringe in a glovebox. After 2 h of reaction time at room temperature, an aliquot was taken for SEC measurement, and the mixture was added to a second ampule equipped with a stirring bar containing 5 mL of the hydrosilylated $\text{PS}_{727}\text{-b-PI}_{658}$ solution (500 mg in THF, featuring 0.805 mmol of 1,2 PI units as determined by $^1\text{H NMR}$ spectroscopy). The mixture was stirred for 72 h at room temperature followed by pouring the reaction mixture into a 10-fold excess of methanol. The polymer was filtered. For separation of nongrafted PFS homopolymer, the polymer mixture was dissolved in THF followed by the dropwise addition of methanol. The precipitated polymer was dried in vacuum and stored under nitrogen or argon at $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Yield: 840 mg. SEC (vs PS): PFS: $M_n = 1300 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 1500 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.13$. PS-*b*-PI-*g*-PFS: $M_n = 229\,000 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 570\,000 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 2.49$. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, 300 K, CDCl_3 , δ in ppm): 7.17–6.89 (m, 3- $\text{H}_{1/2}$), 6.82–6.37 (m, 2- H_3), 5.84–5.69 (m, H_6), 5.14–4.79 (m, $\text{H}_{4/5}$), 4.79–4.54 (m, H_7), 4.33–4.17 (m, 4- H_{10}), 4.14–3.94 (m, 4- H_9), 2.23–0.63 (alkyl), 0.57–0.42 (m, 6- H_{11}), 0.30–0.16 (m, 2- H_8).

Anionic Polymerization of Vinylferrocene and Grafting to Hydrosilylated PI_{672} . In an ampule equipped with a stirring bar 450 mg of LiCl (10.62 mmol; 10 equiv with respect to the living chain ends) was dissolved in 15 mL of dry THF and 75 μL of *sec*-BuLi (1.3 M solution in hexane) was quickly added with a syringe. After stirring for 12 h, 1200 mg of VFc (5.66 mmol) was dissolved in 30 mL of neat THF and cooled to $-18 \text{ }^{\circ}\text{C}$, and the polymerization was initiated by adding 625 μL of *n*-BuLi (1.00 mmol, 1.6 M solution in hexane) with a

Block Copolymerization and Hydrosilylation



Metallopolymer Synthesis

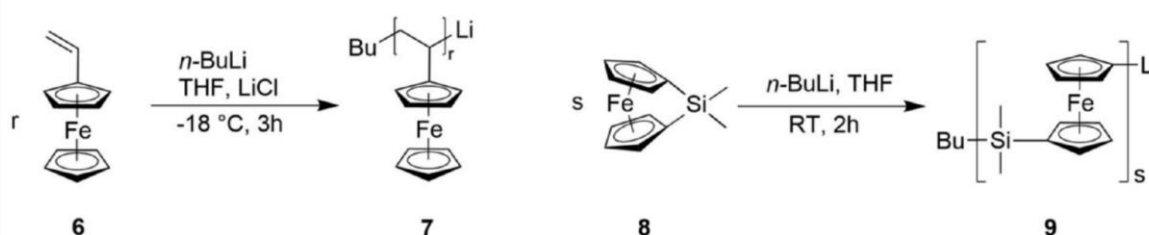


Figure 2. Anionic block copolymerization of styrene **1** and isoprene **3** followed by the hydrosilylation of the 1,2-polyisoprene moieties with chlorodimethylsilane using the Karstedt catalyst. The metallopolymer polyvinylferrocene **7** and polyferrocenyldimethylsilane **9** were synthesized by anionic polymerization.

Synthesis of Metallopolymer Grafted Block Copolymers

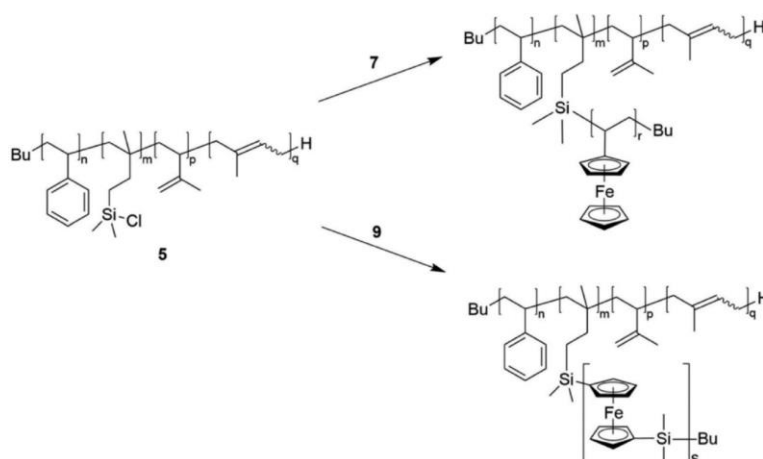


Figure 3. Hydrosilylated poly(styrene-*b*-isoprene) **5** was grafted with polyvinylferrocene anions **7** or polyferrocenyldimethylsilane anions **9** to generate the corresponding metallopolymer-grafted block copolymers.

syringe. The mixture was stirred for 3 h, and an aliquot was taken for SEC measurement. 1.5 mL of the hydrosilylated PI₆₇₂ (150 mg, featuring 0.62 mmol 1,2-PI units as determined by ¹H NMR spectroscopy) in THF was placed in a second ampule equipped with a stirring bar. The PVFc macroinitiator solution was added to the solution of hydrosilylated PI using a syringe. The mixture was stirred for 72 h at room temperature followed by pouring into a 10-fold excess of methanol for polymer precipitation. For separation of nongrafted PVFc homopolymers, the filtered polymer was dissolved in THF followed by the dropwise addition of *n*-hexane. The precipitated polymer was filtered, washed with methanol, dried under vacuum, and stored under an inert atmosphere at −18 °C. Yield: 156 mg. SEC (vs PS): PVFc: $M_n = 2600 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 4000 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.54$. PI-g-PVFc: $M_n = 84900 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 315000 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 3.71$. ¹H NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃, δ in ppm): 5.20–4.90 (m, 1-H₁), 4.80–4.57 (m, 2-H₄), 4.55–3.60 (m, 9-H₆), 2.70–0.42 (alkyl), 0.03–(−)0.13 (m, 6-H₃).

RESULTS AND DISCUSSION

Polymer Synthesis and Characterization. Polystyrene-*block*-polyisoprene 4 (PS-*b*-PI) was synthesized via anionic polymerization in THF with *sec*-butyllithium as initiator. In order to increase the content of 1,2-polyisoprene, formation of the second block segment was carried out at −20 °C in THF. Precipitated and dried PS-*b*-PI block copolymers were subjected to hydrosilylation with chlorodimethylsilane using the Karstedt catalyst in toluene (Figure 2, see Experimental Section). Only a slight excess of chlorodimethylsilane with respect to the amount of 1,2-polyisoprene units was used for hydrosilylation in order to avoid end-functionalization of active metallopolymer chains with dimethylsilane moieties during the subsequent grafting to step. In a separate ampule, the corresponding metallopolymer was synthesized by anionic polymerization. Polyvinylferrocene 7 (PVFc) was synthesized from vinylferrocene 6 with *n*-butyllithium as initiator in the presence of lithium chloride at low temperature, while polyferrocenyldimethylsilane 9 (PFS) was prepared by ring-opening polymerization of [1]dimethylsilaferrocenophane with *n*-butyllithium as initiator at room temperature in THF (Figure 2).

The purified hydrosilylated block copolymers were dissolved in THF again and treated either with active anionic PVFc 7 or PFS 9 chains in order to generate the corresponding novel metallopolymer-grafted block copolymers PS-*b*-(PI-g-PVFc) and PS-*b*-(PI-g-PFS), respectively (Figure 3).

The successful sequential anionic polymerization of styrene and isoprene was proven by SEC measurements (Figures S1 and S2). Two PS-*b*-PI block copolymers were synthesized for the intended hydrosilylation reaction and subsequent metallopolymer grafting. As determined by SEC measurements vs PS standards as reference, PS₇₂₇-*b*-PI₆₅₈ with an overall molar mass of 135 kg mol^{−1} and PS₈₆₀-*b*-PI₇₈₂ having an overall molar mass of 148 kg mol^{−1} were obtained. The block copolymers featured values for \bar{D} of 1.10 and 1.02, respectively. Both block copolymers were analyzed by using ¹H NMR spectroscopy in order to determine the content of 1,2-polyisoprene units, which is important for the intended hydrosilylation reaction of the block copolymers and introduction of the chlorodimethylsilane moieties (Figures S3 and S4). The content of 1,2-PI units for PS₇₂₇-*b*-PI₆₅₈ was determined to be 29.5 mol % and for PS₈₆₀-*b*-PI₇₈₂ 28.9 mol % according to the integrals for the NMR signals appearing at 5.6–5.9 ppm. All obtained data for the homopolymers and block copolymers investigated in this

study comprising M_n , M_w , \bar{D} , and values for the 1,2-PI content are compiled in Table 1.

Table 1. Characterization Data of Block Copolymers in This Study

	polymer	M_n	M_w	\bar{D}
1	PS ₇₂₇ ^a	75.7	77.2	1.02
2	PS ₇₂₇ - <i>b</i> -PI ₆₅₈ ^{a,c}	123	135.3	1.10
3	PFS ^a	1.3	1.5	1.13
4	PS ₇₂₇ - <i>b</i> -(PI ₆₅₈ -g-PFS) ^a	229	570	2.49
5	PS ₈₆₀ ^a	89.6	93.2	1.04
6	PS ₈₆₀ - <i>b</i> -PI ₇₈₂ ^{a,d}	145	148	1.02
7	PVFc ^b	2.5	3.4	1.35
8	PS ₈₆₀ - <i>b</i> -(PI ₇₈₂ -g-PVFc) ^a	249	667	2.68
9	PI ^{a,e}	45.8	48.5	1.06
10	PVFc ^b	2.6	4.0	1.54
11	PI-g-PVFc ^a	84.9	315	3.71

^aMolecular weight in kg mol^{−1} determined by SEC in THF (PS standards). ^bMolecular weight in kg mol^{−1} and molecular-weight distribution characterized by SEC-MALLS in THF (refractive index increment $dn/dc = 0.186$). ^cContent of 1,2-polyisoprene units was 29.5 mol % as determined by ¹H NMR spectroscopy. ^dContent of 1,2-polyisoprene units 28.9 mol %. ^eContent of 1,2-polyisoprene units 28.4 mol %.

Hydrosilylation of both block copolymers PS₇₂₇-*b*-PI₆₅₈ and PS₈₆₀-*b*-PI₇₈₂ was carried out using platinum(0)–1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution (in xylene, Karstedt catalyst) in toluene as described in the Experimental Section. The resulting functionalized block copolymers were analyzed using ¹H NMR spectroscopy (Figures S5 and S6). From the corresponding ¹H NMR spectra it can be concluded that the 1,2-PI signal almost completely disappeared, while the methyl group of introduced chlorodimethylsilane appeared at 0.25 ppm proving the successful postmodification. Noteworthy, the unsaturated PI-backbone stemming from the 1,4-PI microstructure as well as the 3,4-PI units was still present evidencing that applied hydrosilylation protocols were selective for 1,2-PI addition. The hydrosilylated block copolymers were stored inside a glovebox as stock solution in THF for the iterative anionic polymerization with PVFc 7 and PFS 9 macroanions. For this, PVFc⁵⁹ and PFS⁵⁴ were synthesized by anionic polymerization as previously described in the literature, and the reaction solutions were combined with the stock solutions of the hydrosilylated block copolymers. We decided to synthesize only low-molar-mass metallopolymer in order to maintain the pristine morphological features of PS-*b*-PI block copolymers; i.e., a lamellar morphology for PS₇₂₇-*b*-PI₆₅₈ and a morphology of hexagonally packed cylinders for PS₈₆₀-*b*-PI₇₈₂ are expected as reported by the group of Bates.⁷⁹ The results obtained by SEC measurements for the corresponding metallopolymer precursors and for the resulting block copolymers after grafting-to strategy are additionally given in Figures S1 and S2. Molar masses and values for \bar{D} are compiled in Table 1. At a first glance, the molecular weight distributions for the metallopolymer-grafted block copolymers were shifted toward higher molar masses compared to the pristine PS-*b*-PIs. Moreover, a significant broadening of the molar mass distribution could be observed due to the statistical grafting and rather large grafting density distribution of the metallopolymer to the polymer main chain. In the case of sample PS₈₆₀-*b*-(PI₇₈₂-g-PVFc), the average grafting density of PVFc

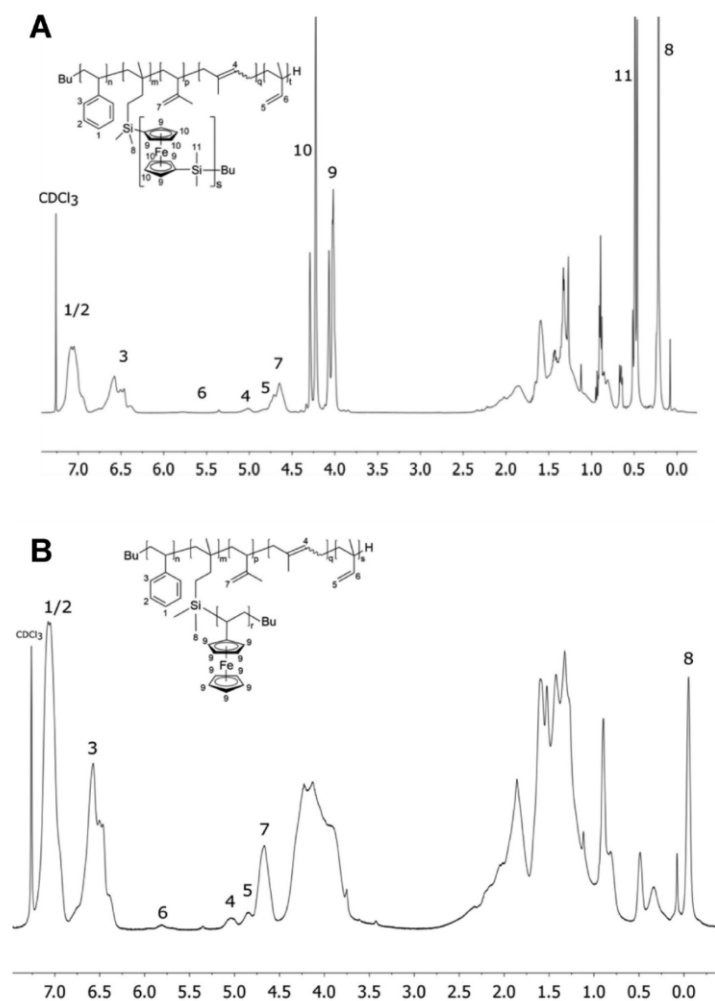


Figure 4. ^1H NMR spectra of $\text{PS}_{727}\text{-}b\text{-(PI}_{658}\text{-g-PFS)}$ (A) and $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$ (B) in CDCl_3 (units of x-axis in ppm).

was determined to be 24.4 mol % as obtained by integrating the ^1H NMR signal for the $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ at -0.05 ppm. Unfortunately, in the case of the PFS-containing block copolymer, the signal of the $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ moieties overlaps with the $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ signals stemming from the PFS polymer side chains. The presence of additional high-molecular-weight distributions as observed by SEC measurements can be attributed to the presence of residual Si-Cl moieties after metallopolymer grafting, which will react to different siloxane moieties capable of cross-linking after precipitation in methanol.⁶⁶ Because of the presence of some residual amount of chlorodimethylsilane, which could not be removed prior to the grafting reaction, the active metallopolymers could react via direct coupling of chlorodimethylsilane instead of the reaction with hydrosilylated 1,2-PI segment. This resulted in a certain amount of methylsilane-terminated PVFc and PFS, which was observed after precipitation of the metallopolymer grafted block copolymers and SEC measurement. In order to purify the $\text{PS}_{727}\text{-}b\text{-(PI}_{658}\text{-g-PFS)}$, inverse precipitation was carried out as described in the [Experimental Section](#). In the case of $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$, we took advantage of the excellent reversible redox switchability of

PVFc and thus the significant increase in polarity of the PVFc homopolymer impurity. For this purpose, $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$ was treated with iron(III) chloride as oxidation reaction for all present ferrocene moieties. While the oxidized polyvinylferrocenium became soluble in acetonitrile, the corresponding PVFc-grafted block copolymer precipitated. After separation of oxidized grafted block copolymer by filtration, purified $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$ was obtained after treatment with ascorbic acid as reduction agent (see [Experimental Section](#)). The obtained grafted block copolymers were additionally analyzed by ^1H NMR spectroscopy ([Figure 4](#)). The corresponding ^1H NMR spectra of the grafted block copolymers revealed both the signals of the pristine $\text{PS-}b\text{-PI}$ block copolymers as well as the metallopolymer signals, i.e., for PVFc and PFS, respectively. This gives additional to the SEC measurements proof for the successful grafting of metallopolymers to the functionalized $\text{PS-}b\text{-PI}$ s. Noteworthy, in the case of the NMR spectrum of $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$ the clearly broader and less structured peak area of the PVFc block can be seen, pointing toward a limited chain mobility of PVFc.

By integrating the signals for PS, PI, and PVFc or PFS for the purified metallopolymer-grafted block copolymers, the relative amount of repeating units (n_{PS} , n_{PI} , n_{PX}) and the volume fraction, Φ , for the corresponding block segments could be determined (Table 2).

Table 2. Molar Amount n and the Calculated Volume Fraction (in %) of Both PS-*b*-PI and Metallopolymer Grafted Block Copolymers in This Study

polymer	$n_{\text{PS}}/n_{\text{PI}}/n_{\text{PX}}$	$\Phi_{\text{PS,PI,PX}}$
PS ₇₂₇ - <i>b</i> -PI ₆₅₈	1/0.90/–	60/40
PS ₇₂₇ - <i>b</i> -(PI ₆₅₈ - <i>g</i> -PFS)	1/0.90/0.64	34/23/43
PS ₈₆₀ - <i>b</i> -PI ₇₈₂	1/0.58/–	70/30
PS ₈₆₀ - <i>b</i> -(PI ₇₈₂ - <i>g</i> -PVFc)	1/0.58/0.44	46/20/34

^aThe volume fraction of the block segments was estimated using the densities 1.05, 0.90, 1.28, and 1.26 g cm^{−3} for PS, PI, PVFc, and PFS, respectively.

The thermal phase behavior of the block copolymers and grafted block copolymers was investigated by DSC measurements. An exemplary DSC measurement for PS₈₆₀-*b*-PI₇₈₂ was performed (Figure S7). As a result, PS featured a glass transition temperature, T_g , of 106 °C, while the T_g of polyisoprene synthesized by anionic polymerization in polar solvents with high content of 1,2-PI repeating units is at 10 °C, which is in good agreement with data from the literature.⁸⁰ DSC runs on the metallopolymer-grafted polymers revealed approximately the same T_g for PS (105 °C), while the T_g increased for the grafted polyisoprene segment (Figures S8 and S9). In the case of PS₈₆₀-*b*-(PI₇₈₂-*g*-PVFc), the lowest value for a glass transition was 19 °C, which can be assigned to the partially grafted PI segment. An additional appearance for a very weak transition at 128 °C might indicate the presence of low molar mass PVFc (Figure S8).⁵⁹ However, DSC runs on the corresponding PVFc homopolymer sample featuring a molar mass of 2.5 kDa did not show any thermal phase transition. Compared to these findings, DSC runs on PS₇₂₇-*b*-(PI₆₅₈-*g*-PFS) revealed exactly the same glass transition temperatures, i.e., 105 °C for PS and 19 °C for grafted PI, respectively (Figure S9). However, neither an additional second phase transition for the PFS segment nor a melting peak, typically at 134 °C for PFS, could be observed. The former T_g was expected at 34 °C, but the value might be slightly lower due to the rather short PFS chains featuring very low molar masses of $M_w = 1500$ g mol^{−1}. This value would overlap with the broad phase transition of the grafted PI segment. In order to clarify this crucial point, additional DSC measurements on two PFS homopolymers samples were performed, i.e., featuring molar masses of 1.5 and 3.5 kDa, respectively. Remarkably, the former PFS did not show any phase transition or melting peak, while the latter revealed a glass transition at $T_g = 17$ °C, and hence significantly lowered to the reported value of 34 °C. An additional melting peak for the 3.5 kDa PFS sample could be observed at 124 °C. In summary, these investigations on the thermal behavior for low-molar-mass PFS and PVFc point out that only glass transitions of PS and PI can be observed both for the PS₇₂₇-*b*-(PI₆₅₈-*g*-PFS) and PS₈₆₀-*b*-(PI₇₈₂-*g*-PVFc). The presence of a glass transition temperature for the PI segment is in agreement with a rather low grafting density for the metallopolymer. In order to clarify a suppressed crystallization of PFS which was grafted to the block copolymer structure, additional wide-angle X-ray scattering experiments were carried

out (Figure S10). Figure S10 shows the scattered intensity vs the scattering angle for the PFS homopolymer featuring a molar mass of 1.5 kDa (M_w) (red curve). These data display a series of Bragg reflections indicating crystalline order. The obtained reflections are in accordance with the monoclinic structure of PFS as reported in the literature.^{81,82} The diffraction pattern of the block copolymer PS₇₂₇-*b*-(PI₆₅₈-*g*-PFS) varies smoothly with scattering angle and shows no indication of crystalline order. These results give a hint for a suppressed crystallization of PFS attached to the block copolymer backbone.

Investigation of the Metallopolymer-Grafted Block Copolymer Morphology. In order to prove the concept to tailor the morphology of metallopolymer-containing block copolymers by using the herein presented grafting strategy, the bulk morphology of PS₈₆₀-*b*-(PI₇₈₂-*g*-PVFc) and PS₇₂₇-*b*-(PI₆₅₈-*g*-PFS) was investigated with TEM. The purified metallopolymer-grafted block copolymers were film-casted from methylene chloride for TEM sample preparation. As thermal degradation is an issue when dealing with unsaturated polyisoprene, we avoided temperatures above 60 °C for film annealing. In the case of PS₇₂₇-*b*-(PI₆₅₈-*g*-PFS) casted films were annealed at 60 °C in a nitrogen atmosphere for 3 days. As the glass transition temperature of PVFc is much higher compared to PFS (180–220 °C),⁵⁹ the preparation of PVFc-containing films had to be slightly modified to allow for microphase separation: the casted films of PS₈₆₀-*b*-(PI₇₈₂-*g*-PVFc) were kept in a CH₂Cl₂ atmosphere in a desiccator at room temperature for 6 weeks followed by drying *in vacuo*. In order to provide deeper insights into the morphological characteristics of the presented grafted diblock copolymers, TEM measurements on ultrathin sections of the annealed samples were performed. It is worthy of mentioning that due to the presence of iron in both metallopolymer samples, no additional staining of the ultrathin sections was necessary. Because of the high electron density, the dark domains can be assigned to the ferrocene-containing block segment. TEM images for sample PS₇₂₇-*b*-(PI₆₅₈-*g*-PFS) are given in Figure 5 showing a spherical morphology for PS in a dark ferrocene-containing matrix.

Compared to this morphology, the PS₈₆₀-*b*-(PI₇₈₂-*g*-PVFc) sample revealed a lamellar structure in TEM measurements as shown in Figure 6.

In summary, this synthetically orientated study proved the successful incorporation of PFS and PVFc into block copolymer structures via a grafting-to approach. In the ensuing sections, we focus on investigating the structure formation of PVFc-grafted block copolymer more thoroughly, using additional analytical techniques.

Investigation of the PVFc-Grafted Block Copolymer Bulk Morphology by SAXS and AFM. For interpretation of the darker appearing PVFc-containing lamella morphology of PS₈₆₀-*b*-(PI₇₈₂-*g*-PVFc) in Figure 6, we additionally synthesized a polyvinylferrocene-grafted polyisoprene (PI₆₇₂-*g*-PVFc) in exactly the same manner compared to the corresponding block copolymer (refer to Experimental Section). Values for M_n , M_w , and \bar{D} are compiled in Table 1. In brief, the overall molar mass was determined by SEC measurements revealing a M_w of 315 kDa and a \bar{D} of 3.71 after PVFc grafting. The content of 1,2-PI units was determined to be 28.4 mol as evidenced by ¹H NMR spectroscopy.

Both samples, PI₆₇₂-*g*-PVFc and PS₈₆₀-*b*-(PI₇₈₂-*g*-PVFc) were measured by small-angle X-ray scattering (SAXS) at room temperature in order to gain insights into the bulk morphology. The scattering profiles are displayed in Figure 7. Red data

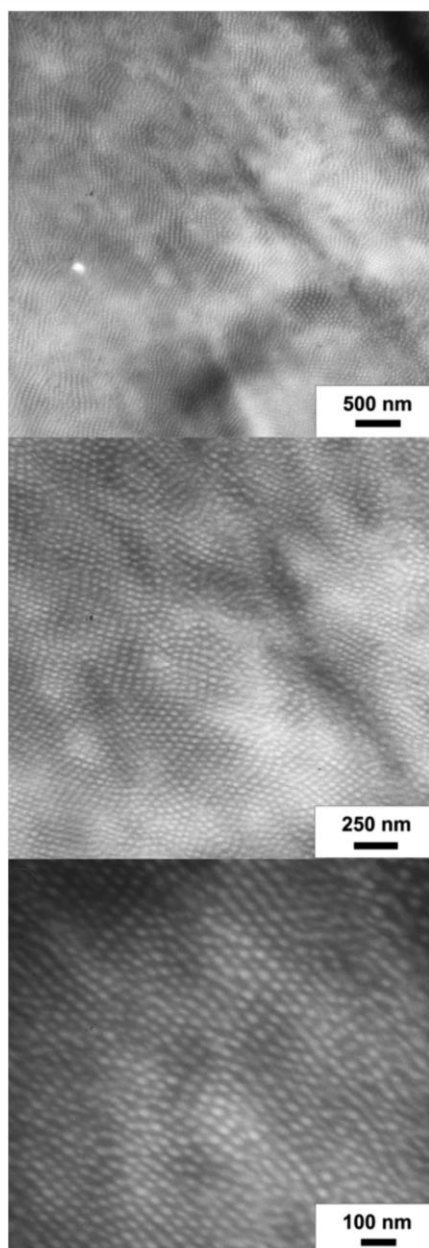


Figure 5. TEM images of $\text{PS}_{727}\text{-}b\text{-(PI}_{658}\text{-g-PFS)}$ obtained without staining of the ultrathin slices. The sample was prepared by evaporating methylene chloride solvent followed by thermal annealing at 60 °C in a nitrogen atmosphere for 3 days. The size of the sphere-like features was 29 nm.

points represent the metallopolymer grafted block copolymer $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$, while the black profile corresponds to $\text{PI}_{672}\text{-g-PVFc}$. The scattering profile exhibits a shoulder at low q and a rather broad maximum at larger scattering angle. This pointed to the existence of two types of ordered domains that contribute to the scattering profile at different scales.

The $\text{PI}_{672}\text{-g-PVFc}$ polymer (black data points) revealed an intensity variation that monotonously decayed with scattering angle. This scattering is caused by disordered domains. The

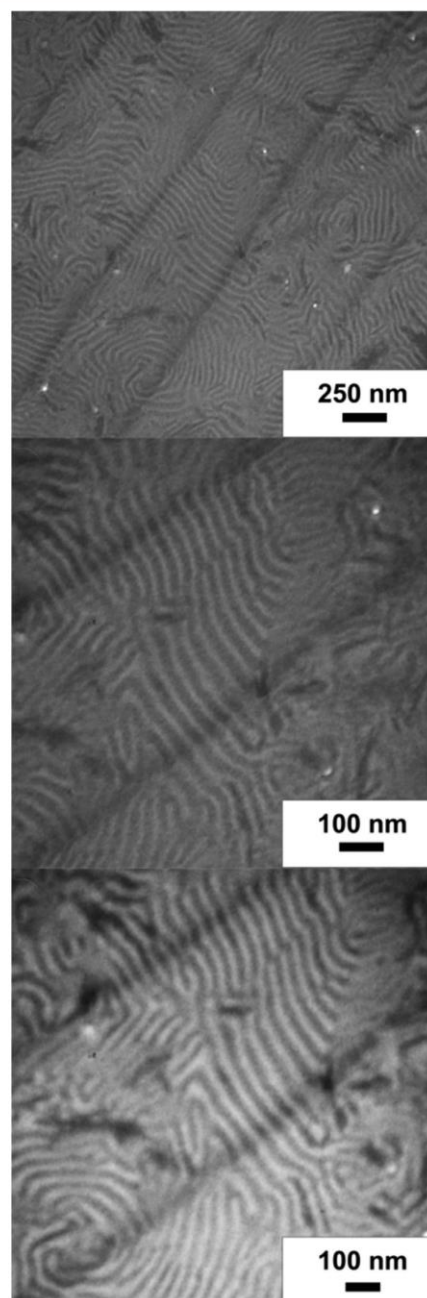


Figure 6. TEM images of $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$ obtained without staining of the ultrathin slices. The sample was obtained by slowly evaporating methylene chloride from a solution-cast film for 6 weeks followed by drying *in vacuo*. The lamellar distance was 31 nm.

scattering profile of the metallopolymer grafted block copolymer may be quantitatively described by a simple structural model. We assume (as suggested by TEM measurements) that the overall domain structure is lamellar which gives rise to a series of scattering maxima at multiples of a lowest order q^* . This structure was the result of the microphase separation between both blocks of the corresponding block segments. The intensity of higher order reflections decayed

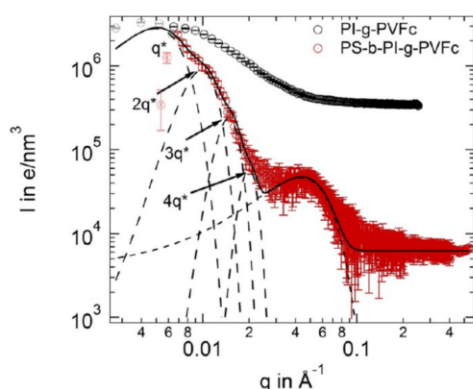


Figure 7. Small-angle X-ray scattering (SAXS) profile of the $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$ (red) and $\text{PI}_{672}\text{-}g\text{-PVFc}$ (black). The black full line represents the model as discussed in the text. Broken lines show the contribution of higher order reflections from the lamellar domain structure to the intensity profile. Black vs red curves have been shifted vertically for clarity. Some points in light color at low q were influenced by the beam stop of the instrument and are not taken into account in the fit.

according to the form factor of the lamellae. In an effort to make use of the full scattering profile, we fitted the scattering profile in the low q regime with a sum of three Gaussian peaks with equal width and positions given by q^* to obtain the relevant structural parameters. The scattering profile for the $\text{PI}_{672}\text{-}g\text{-PVFc}$ does not show the bump caused by interdomain interference. The density of PVFc appears to be lower in this grafted polymer such that an expected interference was outside our q range. The broad maximum at larger q is caused by the additional microphase separation of the polyisoprene backbone from the grafted PVFc chains. The resulting domains were characterized by a next-neighbor distance d which is related to the maximum position $q_{\text{max}} = 2\pi/d$. This peak is included in the fit as an additional Gaussian function located at q_{max} . It can be concluded from Figure 7 that this model provided an excellent fit of the data. We found $q^* = 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ as the position of the first-order maximum from the lamellar structure. This q is nearly outside the experimentally accessible range, and only the higher orders 2–4 were clearly found in the scattering profile. For example, the corresponding lamellar thickness for $4q^*$ is 125.6 nm, which is in good agreement with a single lamellar thickness of 31 nm as observed in TEM. The maximum at large q is found at $q_{\text{max}} = 0.042 \text{ \AA}^{-1}$. The scattering from the $\text{PI}_{672}\text{-}g\text{-PVFc}$ is assumed to be exclusively due to domain scattering without contribution from a structure factor because of interdomain interference. This assumption is justified by the data shown in Figure 8 (Guinier plot). We conclude that this scattering results from the domains existing in the PVFc-grafted PI domain, corresponding to a next-neighbor distance of 15 nm. In order to determine the size of the spherical domains in the $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$, we analyzed the measurement done on a $\text{PI}_{672}\text{-}g\text{-PVFc}$ featuring a similar composition for the PVFc-containing lamellar PI domain. These data are included in Figure 7 as black data points. The average size of the scattering domains can be taken from these data making use of Guinier's law for the scattering at low angles. A linear relationship can be expected for the $\ln I$ vs q^2 plot shown in Figure 8. Indeed, this is nicely shown by the data, and the radius of gyration determined from these data is $R_g = 9.9 \text{ nm}$.

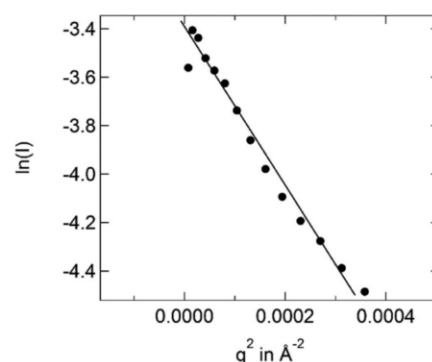


Figure 8. Logarithmic intensity versus q^2 of the $\text{PI}_{672}\text{-}g\text{-PVFc}$ sample (black curve in Figure 7). The radius of gyration can be extracted from the slope of the straight line.

Finally, we characterized the surface morphology of both $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$ and $\text{PI}_{672}\text{-}g\text{-PVFc}$ samples by amplitude-modulation atomic force microscopy (AM-AFM). Figure 9 shows the topography (a) and conventional phase image (b) of the $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$ sample as well as the second eigenmode phase image (c). The surface topography slightly revealed the lamellar structure of the PVFc-grafted diblock copolymer. This is a consequence of the feedback mechanism keeping the cantilever oscillating at constant amplitude. Since the polymer consists of a stiff PS and a rather soft PI block, the z-piezo has to compensate for the different indentation depths on both regions.^{83,84} In the phase image (b), however, the lamellar long-range order is clearly visible, depicting PS in bright and PVFc-grafted PI in dark color. To enhance the lateral resolution and to reveal the substructure of the PVFc-grafted PI lamellae, we rescanned the area marked by the red dashed frame of Figure 9b and applied bimodal atomic force microscopy.⁸⁵ This advanced AFM technique exploits the high sensitivity of higher eigenmodes for compositional heterogeneities well suited for the high-resolution imaging of polymers.⁸⁶ In contrast to conventional amplitude modulation (tapping mode) AFM, a higher eigenmode is additionally excited to the fundamental resonance of the cantilever, and its corresponding amplitude, phase, or resonance frequency shift can be analyzed. Figure 9c shows the second eigenmode phase image of the $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$ specimen revealing spherical subdomains (dark spots) within the PVFc-grafted PI lamellae corresponding to the ferrocene-containing polymer. The morphological structure of the grafted diblock copolymer measured by AFM is in excellent agreement with the TEM and SAXS results. As a comparison experiment, we characterized the surface structure of the $\text{PI}_{672}\text{-}g\text{-PVFc}$ polymer by AFM. Figure 10 shows the topography (a) and respective phase image (b). The phase image again revealed dark spots embedded in a bright matrix. According to the phase convention of the AFM and the dissipation processes at the nanoscale, dark spots correspond to regions with less energy dissipation in the tip-sample interaction as brighter regions.^{84,87} In these polymer studies, low-energy dissipation was attended by high stiffness and vice versa. Thus, we conclude that the dark spots mainly consist of the stiff PVFc and the bright regions are the relatively soft PI segments. Transferring this knowledge to the structure of $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$ revealed by bimodal AFM in Figure 9c, it can be deduced that the polystyrene block (bright lamellae) phase separates from the polyisoprene block (dark

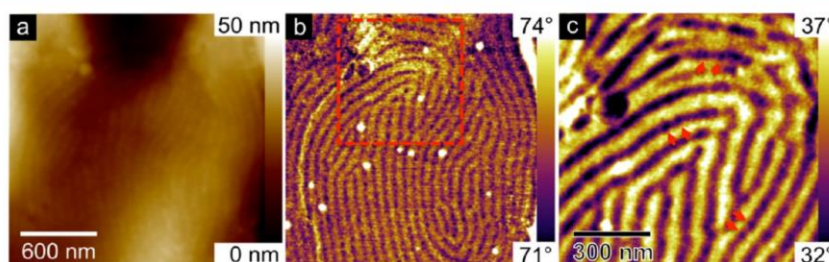


Figure 9. Bimodal AFM images of the $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$ sample. (a) Topography, (b) first eigenmode phase image, and (c) second eigenmode phase image (hardware zoom into the red dashed frame in (b)). The red arrows highlight spherical substructures within the PVFc-grafted PI lamellae. These substructures correspond to the PVFc segments.

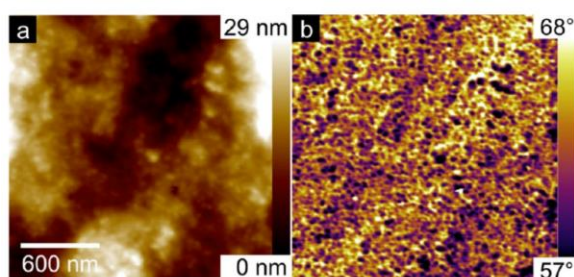


Figure 10. Phase imaging data of a $\text{PI}_{672}\text{-}g\text{-PVFc}$ sample. (a) Topography and (b) phase image reveal the spherical substructure of the PVFc-containing polymer.

lamellae) in a lamellar structure with spheres forming polyvinylferrocene subdomains (dark spots) in the polyisoprene lamellae.

CONCLUSION

Here, we present an efficient route for the preparation of Polystyrene-*block*-polyisoprene ($\text{PS-}b\text{-PI}$) with molar masses in the range 135–148 kg mol^{-1} ($\bar{D} = 1.01\text{--}1.10$) grafted with polyvinylferrocene (PVFc) or polyferrocenyldimethylsilane (PFS) by an iterative anionic polymerization route. The success of hydrosilylation of the pristine block copolymers and subsequent anionic “grafting to” of the low molar mass metallopolymer (1.5 kg mol^{-1} for PFS and 2.3 kg mol^{-1} for PVFc) was proven by ^1H NMR spectroscopy and SEC measurements yielding $\text{PS}_{727}\text{-}b\text{-(PI}_{658}\text{-}g\text{-PFS)}$ and $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$ featuring 43 and 34 vol % PFS and PVFc, respectively. Microphase separation was observed for the metallopolymer-grafted copolymers after solvent and thermal annealing without additional selective staining due to the presence of the metallopolymer in one block segment as evidenced by TEM. In the case of $\text{PS}_{727}\text{-}b\text{-(PI}_{658}\text{-}g\text{-PFS)}$ a spherical morphology of PS in a PI-g-PFS matrix was observed, while in the case of $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$, a lamellar morphology was obtained. Further investigations of the microstructure for sample $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$ revealed that the PVFc-containing lamellae featured a substructure consisting of PVFc spheres in a PI matrix which was corroborated by small-angle X-ray scattering and amplitude-modulation atomic force microscopy. We expect these insights into the structure formation of metallopolymer-grafted block copolymer structures help to develop applications in fields of nanolithography and magnetic nanomaterials in the future.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00577.

Additional data, SEC measurements for block and grafted copolymers, ^1H NMR spectra of $\text{PS-}b\text{-PI}$, ^1H NMR spectra of stock solutions of hydrosilylated $\text{PS-}b\text{-PI}$, DSC and WAXS measurements of homopolymers and grafted block copolymers (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail m.gallei@mc.tu-darmstadt.de (M.G.).

Author Contributions

C.R. and M.A. contributed equally to this work.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Marion Trautmann for SEC measurements and support with TEM. We thank Dr. Kathrin Hofmann (Inorganic Chemistry Department, TU Darmstadt) for WAXS measurements and kind discussions. M.G. thanks the Max-Buchner-Foundation and the Fonds der Chemischen Industrie for financial support of this work. M.G. and M.A. acknowledge the German Research Foundation (DFG GA 2169/1-1). This work has been partially supported in the frame of the LOEWE project Soft Control by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts.

REFERENCES

- (1) Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- (2) Lazzari, M.; Liu, G.; Lecommandoux, S. *Block Copolymers in Nanoscience*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (3) Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A. Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 875–893.
- (4) Kim, H.-C.; Park, S.-M.; Hinsberg, W. D. Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146–177.
- (5) Klinger, D.; Robb, M. J.; Spruell, J. M.; Lynd, N. A.; Hawker, C. J.; Connal, L. A. Supramolecular guests in solvent driven block copolymer assembly: From internally structured nanoparticles to micelles. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5038–5042.
- (6) Hayward, R. C.; Pochan, D. J. Tailored Assemblies of Block Copolymers in Solution: It Is All about the Process. *Macromolecules* **2010**, *43* (8), 3577–3584.

- (7) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Phys. Today* **1999**, 52 (2), 32.
- (8) Hillmyer, M. A. Nanoporous Materials from Block Copolymer Precursors. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 190, 137–181.
- (9) Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 1325–1349.
- (10) Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.* **2010**, 9, 101–113.
- (11) Smith, A. E.; Xu, X.; McCormick, C. L. Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 45–93.
- (12) Han, D.; Tong, X.; Zhao, Y. Fast Photodegradable Block Copolymer Micelles for Burst Release. *Macromolecules* **2011**, 44, 437–439.
- (13) Du, J.; Fan, L.; Liu, Q. pH-Sensitive Block Copolymer Vesicles with Variable Trigger Points for Drug Delivery. *Macromolecules* **2012**, 45, 8275–8283.
- (14) Hu, J.; Meng, H.; Li, G.; Ibekwe, S. I. A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. *Smart Mater. Struct.* **2012**, 21, 053001.
- (15) Schacher, F. H.; Ruper, P. A.; Manners, I. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51 (32), 7898–7921.
- (16) Clodt, J. I.; Filiz, V.; Rangou, S.; Buhr, K.; Abetz, C.; Höche, D.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V. Double Stimuli-Responsive Isoporous Membranes via Post-Modification of pH-Sensitive Self-Assembled Diblock Copolymer Membranes. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 731–738.
- (17) Gallei, M.; Rangou, S.; Filiz, V.; Buhr, K.; Bolmer, S.; Abetz, C.; Abetz, V. The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine)-Based Integral-Asymmetric Membranes. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1037–1046.
- (18) Schmidt, B. V. K. J.; Elbert, J.; Barner-Kowollik, C.; Gallei, M. Individually Addressable Thermo- and Redox-Responsive Block Copolymers by Combining Anionic Polymerization and RAFT Protocols. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 708–714.
- (19) Staff, R. H.; Gallei, M.; Landfester, K.; Crespy, D. Hydrophobic Nanocontainers for Stimulus-Selective Release in Aqueous Environments. *Macromolecules* **2014**, 47, 4876–4883.
- (20) Staff, R. H.; Gallei, M.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D. Patchy nanocapsules of poly(vinylferrocene)-based block copolymers for redox-responsive release. *ACS Nano* **2012**, 6, 9042–9049.
- (21) Rüttiger, C.; Pfeifer, V.; Rittscher, V.; Stock, D.; Scheid, D.; Vowinkel, S.; Roth, F.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Elbert, J.; Ionescu, E.; Gallei, M. One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness. *Polym. Chem.* **2016**, 7, 1129–1137.
- (22) Lallana, E.; Tirelli, N. Oxidation-Responsive Polymers: Which Groups to Use, How to Make Them, What to Expect From Them (Biomedical Applications). *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 143–158.
- (23) Patel, H.; Li, X.; Karan, H. I. Amperometric Glucose Sensors Based on Ferrocene Containing Polymeric Electron Transfer Systems - A Preliminary Report. *Biosens. Bioelectron.* **2003**, 18, 1073–1076.
- (24) Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Redox-responsive self-healing materials formed from host–guest polymers. *Nat. Commun.* **2011**, 2, 511.
- (25) Savka, R.; Foro, S.; Gallei, M.; Rehahn, M.; Plenio, H. Oxidation-triggered Ring-opening Metathesis Polymerization. *Chem. - Eur. J.* **2013**, 19, 10655–10662.
- (26) Plamper, F. A. Changing Polymer Solvation by Electrochemical Means: Basics and Applications. *Adv. Polym. Sci.* **2014**, 266, 125–212.
- (27) Carraher, C. E.; Abd-El-Aziz, A. S.; Pittman, C.; Sheets, J.; Zeldin, M. *A Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*; Wiley: New York, 2003.
- (28) Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*; VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- (29) Whittell, G. R.; Manners, I. Metallopolymers: New Multifunctional Materials. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3439–3468.
- (30) Whittell, G. R.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.; Manners, I. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers. *Nat. Mater.* **2011**, 10, 176–188.
- (31) Abd-El-Aziz, A. S.; Strohm, E. A. Transition metal-containing macromolecules: En route to new functional materials. *Polymer* **2012**, 53 (22), 4879–4921.
- (32) Gallei, M. The Renaissance of Side-Chain Ferrocene-Containing Polymers: Scope and Limitations of Vinylferrocene and Ferrocenyl Methacrylates. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 215, 699–704.
- (33) Abd-El-Aziz, A. S.; Agatemor, C.; Etkin, N. Sandwich complex-containing macromolecules: property tunability through versatile synthesis. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 513–559.
- (34) Beladi-Mousavi, S. M.; Sadaf, S.; Walder, L.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Eigler, S.; Halbig, C. E. Poly(vinylferrocene) – Reduced Graphene Oxide as a High Power/High Capacity Cathodic Battery Material. *Adv. Energy Mater.* **2016**, DOI: 10.1002/aenm.201600108.
- (35) Yan, Y.; Zhang, J.; Ren, L.; Tang, C. Metal-containing and related polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, DOI: 10.1039/c6cs00026f.
- (36) Hempenius, M. A.; Cirmi, C.; Savio, F. L.; Song, J.; Vancso, G. J. Poly(ferrocenylsilane) Gels and Hydrogels with Redox-Controlled Actuation. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 772–783.
- (37) Ma, Y.; Dong, W.-F.; Hempenius, M. A.; Möhwald, H.; Vancso, G. J. Redox-controlled molecular permeability of composite-wall microcapsules. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 724–729.
- (38) Elbert, J.; Mersini, J.; Vilbrandt, N.; Lederle, C.; Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Plenio, H.; Rehahn, M. Reversible Activity Modulation of Surface-Attached Grubbs Second Generation Type Catalysts Using Redox-Responsive Polymers. *Macromolecules* **2013**, 46, 4255–4267.
- (39) Elbert, J.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Brunsen, A.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability. *Organometallics* **2013**, 32, 5873–5878.
- (40) Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B. N.; Hugel, T.; Stühn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A. Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 1591–1601.
- (41) Rüttiger, C.; Mehlhase, S.; Vowinkel, S.; Cherkashinin, G.; Liu, N.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Biesalski, M.; Gallei, M. Redox-mediated flux control in functional paper. *Polymer* **2016**, DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.065.
- (42) Foucher, D. A.; Tang, B.-Z.; Manners, I. Ring-Opening Polymerization of Strained, Ring-Tilted Ferrocenophanes: A Route to High Molecular Weight Poly(ferrocenylsilanes). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6246–6248.
- (43) Manners, I. Ring-Opening Polymerization (ROP) of Strained Metallocenophanes: The Discovery and Development of a New route to High Molecular Weight Poly(metallocenes). *Can. J. Chem.* **1998**, 76, 371–381.
- (44) Bellas, V.; Rehahn, M. Polyferrocenylsilane-Based Polymer Systems. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 5082–5104.
- (45) Zhou, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. Metalloblock Copolymers: New Functional Nanomaterials. *Macromolecules* **2014**, 47, 3529–3543.
- (46) Arimoto, F. S.; Haven, A. C. Derivatives of Dicyclopentadienyliron. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6295.
- (47) George, M.; Hayes, G. J. Polymerization of vinylferrocene in chloroform. *Polymer* **1974**, 15, 397–400.
- (48) George, M.; Hayes, G. J. Free-Radical Polymerization of Vinylferrocene. II. Spectroscopic and Physical Properties. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, 14, 475–488.
- (49) Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P. Kinetics of Ferrocenylmethyl Acrylate and Ferrocenylmethyl Methacrylate Poly-

merization. Preparation of Polymeric Ferricinium Salts. *Macromolecules* **1970**, *3*, 105–107.

(50) Pittman, C. U.; Hirao, A. Anionic homopolymerization of ferrocenylmethyl methacrylate. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 1677–1686.

(51) Pittman, C. U.; Hirao, A. Synthesis of block copolymers containing poly(ferrocenylmethyl methacrylate) units. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 1197–1209.

(52) Pittman, C. U.; Lin, C. C. Attempted anionic homo- and copolymerization of vinylcymantrene, ferrocenylmethyl acrylate, η^6 -(benzyl acrylate)-tricarbonylchromium, and η^4 -(2,4-hexadien-1-yl methacrylate)-tricarbonyliron. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 271–275.

(53) Gallei, M.; Schmidt, B. V. K. J.; Klein, R.; Rehahn, M. Defined Poly[styrene-*block*-(ferrocenylmethyl methacrylate)] Diblock Copolymers via Living Anionic Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1463–1469.

(54) Gallei, M.; Tockner, S.; Klein, R.; Rehahn, M. Silacyclobutane-Based Diblock Copolymers with Vinylferrocene, Ferrocenylmethyl Methacrylate, and [1]Dimethylsilaferrocenophane. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 889–896.

(55) Hirano, T.; Yoo, H.-S.; Ozama, Y.; Abou El-Magd, A.; Sugiyama, K.; Hirao, A. Precise Synthesis of Novel Ferrocene-Based Star-Branched Polymers by Using Specially Designed 1,1-Diphenylethylene Derivatives in Conjunction with Living Anionic Polymerization. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2010**, *20*, 445–456.

(56) Nuyken, O.; Burkhardt, V.; Hübsch, C. Anionic homo- and block copolymerization of vinylferrocene. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3353–3363.

(57) Morsbach, J.; Natalello, A.; Elbert, J.; Winzen, S.; Kroeger, A.; Frey, H.; Gallei, M. Redox-Responsive Block Copolymers: Poly(vinylferrocene)-*b*-poly(lactide) Diblock and Miktoarm Star Polymers and Their Behavior in Solution. *Organometallics* **2013**, *32*, 6033–6039.

(58) Tonhauser, C.; Mazurek, M.; Rehahn, M.; Gallei, M.; Frey, H. Water-Soluble Poly(vinylferrocene)-*b*-Poly(ethylene oxide) Diblock and Miktoarm Star Polymers. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3409–3418.

(59) Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M. Silacyclobutane-Mediated Re-Activation of “Sleeping” Polyvinylferrocene Macro-Anions: A Powerful Access to Novel Metalloblock Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1844–1854.

(60) Hardy, C. G.; Ren, L.; Zhang, J.; Tang, C. Side-Chain Metallocene-Containing Polymers by Living and Controlled Polymerizations. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 230.

(61) Shankar, R.; Saxena, A.; Brar, A. S. Synthesis and reactivity of novel oligosilanes bearing functional carbosilane side chains. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 262–270.

(62) Wurm, F.; Hilf, S.; Frey, H. Electroactive linear-hyperbranched block copolymers based on linear poly(ferrocenylsilane)s and hyperbranched poly(carbosilane)s. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15* (36), 9068–9077.

(63) Kudo, H.; Fujiwara, Y.; Miyasaka, M.; Nishikubo, T. Synthesis of polycarbosilanes by $A_2 + B_n$ ($n = 2, 3$, and 4) type hydrosilylation reaction and evaluation of their refractive index properties. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48* (24), 5746–5751.

(64) Hilf, S.; Cyr, P. W.; Rider, D. A.; Manners, I.; Ishida, T.; Chujo, Y. A Versatile and Efficient Hydrosilylation Route to Functionalized Polyferrocenylsilanes. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 950–954.

(65) Martínez-Montero, I.; Bruña, S.; González-Vadillo, A. M.; Cuadrado, I. Thiol–Ene Chemistry of Vinylferrocene: A Simple and Versatile Access Route to Novel Electroactive Sulfur- and Ferrocene-Containing Model Compounds and Polysiloxanes. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1301–1315.

(66) Rittscher, V.; Gallei, M. A convenient synthesis strategy for microphase-separating functional copolymers: the cyclohydrocarbosilane tool box. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5653–5662.

(67) Neugebauer, D. Two decades of molecular brushes by ATRP. *Polymer* **2015**, *72*, 413–421.

(68) Siegwart, D. J.; Oh, J. K.; Matyjaszewski, K. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 18–37.

(69) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.

(70) Dukes, D.; Li, Y.; Lewis, S.; Benicewicz, B.; Schädler, L.; Kumar, S. K. Conformational Transitions of Spherical Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, and Theory. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1564–1570.

(71) Goodwin, A.; Kang, N.-G.; Mays, J. W. *Graft and Comblike Polymers*; Springer: Heidelberg, Germany, 2015.

(72) Zhang, H.; Qu, C.; He, J. Cylindrical polymer brushes with dendritic side chains by iterative anionic reactions. *Polymer* **2015**, *64*, 240–248.

(73) Cameron, G. G.; Qureshi, M. Y. Grafting of Polybutadiene Functionalised with Chlorosilane Groups. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, *2*, 287–291.

(74) Hadjichristidis, N.; Xenidou, M.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Poulos, Y.; Avgeropoulos, A.; Sioula, S.; Parakeva, S.; Velis, G.; Lohse, D. J.; Schulz, D. N.; Fetters, L. J.; Wright, P. J.; Mendelson, R. A.; Garcia-Franco, C. A.; Sun, T.; Ruff, C. J. Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 1. Synthesis and Characterization. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2424–2436.

(75) Fernyhough, C. M.; Young, R. N.; Poche, D.; Degroot, A. W.; Bosscher, F. Synthesis and Characterization of Polybutadiene and Poly(ethylene-1-butene) Combs. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7034–7041.

(76) Kloninger, C.; Rehahn, M. 1,1-Dimethylsilacyclobutane-Mediated Living Anionic Block Copolymerization of [1]-Dimethylsilaferrocenophane and Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720–1727.

(77) Sader, J. E.; Chon, J. W. M.; Mulvaney, P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 3967–3969.

(78) Strobl, G. R. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr.* **1970**, *26*, 367–375.

(79) Khandpur, A. K.; Förster, J. S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Brass, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796–8806.

(80) Brandrup, J. I.; Edmund, E. A.; Grulke, H.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons: 1999.

(81) Xu, J.; Bellas, V.; Jungnickel, B.; Stühn, B.; Rehahn, M. A Novel Crystallization Scheme in Poly[styrene-*block*-(ferrocenyl dimethylsilane)] Diblock Copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (21), 2276–2285.

(82) Papkov, V. S.; Gerasimov, M. V.; Dubovik, I. I.; Sharma, S.; Dementiev, V. V.; Pannell, K. H. Crystalline Structure of Some Poly(ferrocenylenedialkylsilylenes). *Macromolecules* **2000**, *33*, 7107–7115.

(83) Knoll, A.; Magerle, R.; Krausch, G. Tapping mode atomic force microscopy on polymers: Where is the true sample surface? *Macromolecules* **2001**, *34*, 4159–4165.

(84) Dietz, C.; Zerson, M.; Riesch, C.; Franke, M.; Magerle, R. Surface Properties of Elastomeric Polypropylenes Studied with Atomic Force Microscopy. *Macromolecules* **2008**, *41* (23), 9259–9266.

(85) Rodríguez, T. S. R.; García, R. Compositional mapping of surfaces in atomic force microscopy by excitation of the second normal mode of the microcantilever. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 449.

(86) Dietz, C.; Schulze, M.; Voss, A.; Riesch, C.; Stark, R. W. Bimodal frequency-modulated atomic force microscopy with small cantilevers. *Nanoscale* **2015**, *7*, 1849–1856.

(87) García, R.; Gomez, C. J.; Martinez, N. F.; Patil, S.; Dietz, C.; Magerle, R. Identification of nanoscale dissipation processes by dynamic atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 016103.

7.2.2 Poly(2-vinylpyridin)-haltige *Graft*-Blockcopolymere

Im vorangegangenen Kapitel konnte erfolgreich die iterative anionische *grafting-to* Polymerisationsstrategie zur Herstellung hochmolekularer *Graft*-Blockcopolymere am Beispiel der Funktionalisierung von PS-*b*-PI mit Ferrocen-haltigen Polymeren gezeigt werden. Eine weitere Klasse an *Stimulus-responsiven* Polymeren von hoher Bedeutung sind die Polyvinylpyridine (PVPs), welche die Möglichkeit zur Komplexierung von Metall(ionen) und der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bieten. Solche Polymere finden Anwendung in der Separationstechnologie als asymmetrische Membranen und lassen sich aufgrund ihres pH-responsiven Charakters von einem hydrophoben in ein hydrophiles Polymer überführen. Somit besitzen P2VP-basierte Blockcopolymere amphiphile Eigenschaften, welche sie für Anwendungen in wässrigen Medien interessant machen.

In diesem Abschnitt wird die zuvor beschriebene Postfunktionalisierungsstrategie auf Poly(2-vinylpyridin) zum Aufbau von hochmolekularen PS-*b*-(PI-*g*-P2VP) *Graft*-Blockcopolymeren übertragen, wobei der erfolgreiche Verlauf der Synthese mittels analytischer Standardmethoden nachgewiesen werden konnte. Des Weiteren wurde die Selbstanordnung der *Graft*-Blockcopolymere im Vergleich zum reinen PS-*b*-PI Blockcopolymer näher untersucht, wobei gezeigt werden konnte, dass durch die Funktionalisierung mit P2VP-Einheiten, die ursprünglich lamellare in eine sphärische Morphologie überführt wird. Um ein tieferes Verständnis für den Einfluss der Seitenketten auf die Mikrophasenseparation der *Graft*-Blockcopolymere zu erhalten, wurden mehrere PS-*b*-(PI-*g*-P2VP) Polymere mit unterschiedlich langen P2VP-Segmenten bezüglich ihrer Morphologie charakterisiert. Hierzu konnte mittels TEM- und SAXS-Messungen veranschaulicht werden, dass durch Einstellung der Molekulargewichte der P2VP-Homopolymere und der Pfropfdichte sowohl die Größe als auch der Abstand der Domänen auf der Nanometerskala kontrolliert werden kann. Darüber hinaus wurde die Selbstanordnung der *Graft*-Blockcopolymere in blockselektiven Lösungsmitteln untersucht, wobei die Bildung von Mizellen im sauren, wässrigen Medium sowie in Methanol mit einem hydrodynamischen Durchmesser von bis zu 107 nm anhand von TEM und dynamischen Lichtstreuungsmessungen nachgewiesen werden konnte.

Der nachfolgende Artikel wurde bereits unter dem Titel „Polyvinylpyridine-grafted Block Copolymers by an Iterative All-Anionic Polymerization Strategy“ in dem *Special Issue: Living Anionic Polymerization* bei *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2018**, 219, 1700187 veröffentlicht und mit Genehmigung von *John Wiley and Sons, Inc.* (Copyright © 2017) übernommen.

Polyvinylpyridine-Grafted Block Copolymers by an Iterative All-Anionic Polymerization Strategy

Michael Appold, Christian Rüttiger, Björn Kuttich, Bernd Stühn, and Markus Gallei*

Functional block copolymers are a highly relevant material platform for many potential applications in fields of nanolithography, drug delivery, and separation technologies. Here, poly(2-vinylpyridine) (P2VP)-grafted diblock copolymers consisting of polystyrene-*block*-polyisoprene (PS-*b*-PI) backbone are synthesized via an iterative anionic *grafting-to* polymerization strategy. P2VP macro anions having molar masses of 1.1, 3.6, and 9.9 kDa are grafted to PS-*b*-PI block copolymers featuring 37 mol% 1,2-polyisoprene moieties. Prior to the *grafting-to* strategy, the PS-*b*-PI is subjected to platinum-catalyzed hydrosilylation reaction for the introduction of chlorosilane groups. The Si–Cl moieties are advantageously used for nucleophilic reaction of the P2VP macro anions with PS-*b*-PI yielding grafted block copolymers having a final P2VP volume fraction of 73, 87, and 93 vol%. Micellization of the P2VP-grafted block copolymers in polar solvents and in water (after protonation of the pyridine moieties) is studied by dynamic light scattering experiments and transmission electron microscopy (TEM). As a focus of this work, the influence on microphase separation in the bulk state is noted to be tremendously influenced by introducing P2VP segments. This is confirmed by TEM measurements and small angle X-ray scattering experiments, which reveal a good control over morphologies at the nanometer length scale.

1. Introduction

Amphiphilic block copolymers have garnered tremendous attention due to their unique ability to self-organize in the bulk state or in selective solvents.^[1–5] In this regard, a plethora of nanostructures including spheres, cylinders, lamellae, cocontinuous, and others have been obtained.^[6–9] As a result of their ability to self-organize, block copolymers have found application in many diverse areas including nanolithography, drug delivery, and separation technologies.^[10–15] Furthermore, stimuli-responsive block copolymers—commonly referred to as *smart* block copolymers—can be designed to alter conformation, solubility, or even covalent structure, as a function of external triggers.

M. Appold, C. Rüttiger, Dr. M. Gallei
Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany
E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de
Dr. B. Kuttich, Prof. B. Stühn
Institute of Condensed Matter Physics
Technische Universität Darmstadt
Hochschulstraße 6, 64289 Darmstadt, Germany

DOI: 10.1002/macp.201700187

Common stimuli include temperature, pH, light, redox reagents, and electrical fields.^[16–23]

Block copolymers featuring polyvinylpyridine (PVP) segments have attracted enormous attention due to their ability to undergo microphase separation, metal ion complexation, nanoparticle complexation, as well as participate in hydrogen bonding.^[24] Stamm and co-workers have reported extensively on poly(styrene-*block*-(4-vinylpyridine)) (PS-*b*-P4VP) as a system. For example, they have reported on the influence of hydrogen bonding for poly(styrene-*block*-(4-vinylpyridine)) (PS-*b*-P4VP) for microphase separation,^[25] the use of sacrificial PS-*b*-P4VP networks as carbon precursors,^[26] the use of PS-*b*-P4VP as polymer templates for the preparation of highly ordered arrays of metallic nanodots,^[27] and the preparation of P4VP-based block copolymers for helically arranged nanoparticle complexation in cylindrical domains.^[28]

Besides their structure formation capabilities, PVPs have been used as pH-responsive homopolymers, or as reversibly addressable segments in *smart* block copolymer architectures featuring protonated pyridinium moieties.^[16] For example, Li et al. reported on the pH responsiveness of Au@PVP particles, and their application as pH-responsive bimetallic catalysts.^[29] Furthermore, responsive P4VP-based cross-linked films have been used as pH sensors and as surfaces with controllable surface wettability.^[30] The group of Eisenberg has also reported on the morphological changes in PS-*b*-P4VP micelles as a function of pH range.^[31] Additionally, multi-stimuli-responsive block copolymers featuring a poly(2-vinylpyridine) (P2VP)-containing block segment were investigated in thin films,^[32] as micelles in water,^[33,34] and as smart nanocapsules. The latter have been advantageously used for the triggered release of different payloads from the capsules' interior.^[21,35] As another impressive example, PS-*b*-P4VP was the first polymer under investigation for creating integral asymmetric membranes with highly uniform pore sizes.^[36] The complexation of the P4VP block segments with copper(II) ions was utilized for a stabilization of the PS-*b*-P4VP micelles in solution and hence a high reproducibility of uniform pore structures was achieved.^[37,38] Besides copper(II) salts, other transition metals like nickel(II), cobalt(II), and iron(II) are also capable of influencing the self-organization of



polyvinylpyridines, due to their known ability to complex with pyridine moieties.^[39] As an additional feature, the pore size could be reversibly changed by the length of the underlying block segments, and pH value.^[40,41]

Tremendous efforts of the scientific community in terms of the design of *smart* block copolymers and other polymer architectures have been carried out during the last decade, but there are still significant challenges to overcome. Especially, in the field of living and controlled polymerization strategies for functional polymers. One convenient approach for the preparation of functional block copolymers is the postmodification of classical block copolymer architectures. For example, polymer postmodification methods for introducing pendant functional or nonfunctional side groups into (carbo)silane- or siloxane-based polymers have focused on hydrosilylation, hydroboration, and thiol-ene chemistry.^[42–46] Controlled and living polymerization strategies are promising routes for the preparation of functional grafted polymers.^[47–49] Especially anionic polymerization, which provides access to well-defined graft and block copolymers.^[50,51] Zhang et al. prepared cylindrical polymer brushes featuring dendritic side chains via an iterative anionic polymerization protocol for polyisoprene-*block*-polystyrene (PI-*b*-PS).^[52] Polybutadiene (PBd) segments were grafted with polystyrene (PS) by anionic polymerization after hydrosilylation of the PBd backbone with pendant chlorosilane moieties.^[53–55] Very recently, the Hirao group reported on the preparation and analysis of precisely grafted polystyrene-*block*-polyisoprenes, via iterative anionic polymerization and a graft reaction using diphenylethylene (DPE) functional groups.^[56]

Here, the convenient preparation of the P2VP-grafted block copolymers by using an iterative anionic polymerization strategy is described. For this purpose, PS-*b*-PI is hydrosilylated with chlorodimethylsilane to introduce pendant chlorosilane moieties, which are subsequently used for an anionic grafting-to strategy of active P2VP chains. The P2VP macro anions feature molar masses of 1.1, 3.6, and 9.9 kDa. For molecular and thermal characterization of the P2VP-functionalized diblock copolymers, ¹H NMR spectroscopy, size exclusion chromatography (SEC), and differential scanning calorimetry (DSC) are carried out. Structure formation in selective solvents for the P2VP chains is investigated by dynamic light scattering experiments. Besides the polymer synthesis, another focus of this work is to gain insights into the influence of the P2VP segments on structure formation of P2VP-grafted block copolymers in the bulk state. Therefore, P2VP-grafted polymers are investigated by transmission electron microscopy (TEM) and small angle X-ray scattering measurements (SAXS), and reveal a strong influence on the block copolymer morphology.

2. Experimental Section

2.1. Reagents

All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Fisher Scientific, ABCR and used as received unless otherwise stated. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. Tetrahydrofuran (THF) and toluene were distilled

from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo-transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene (DPE) and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryo-transfer. Styrene and isoprene were dried by stirring over calcium hydride (CaH₂) or triisobutylaluminum and cryo-transferred prior to use. Lithium chloride (LiCl) was dissolved in a small amount of purified THF and placed into an ampule. After removing the THF in vacuum, the ampule was carefully heated out under high vacuum, refilled with nitrogen, and then stored in a glovebox. 2-Vinylpyridine (2VP) was first dried by stirring over calcium hydride (CaH₂), distilled, followed by drying over triisobutylaluminum and a second cryo-transfer prior to use. Chlorodimethylsilane was stirred over CaH₂, distilled and carefully degassed by repeated freeze–pump–thaw cycles. Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylene (2 wt% Pt) was used as received. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus. Bulk characterization was accomplished by evaporating CHCl₃ solvent followed by thermal annealing at 140 °C in a nitrogen atmosphere for 96 h. Thermal annealing was carried out in a vacuum oven or in the DSC apparatus.

2.2. Instrumentation

NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 300 spectrometer working at 300 MHz (¹H NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to tetramethylsilane. Standard SEC was performed with a system composed of a 1260 IsoPump—G1310B (Agilent Technologies), a 1260 VV detector—G1314F—at 254 nm (Agilent Technologies), and a 1260 RI detector—G1362A—at 30 °C (Agilent Technologies), THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min^{−1}) on a SDV column set from PSS (SDV 10³, SDV 10⁵, SDV 10⁶). Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz). For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC UniChrom 8.2 was used. TEM experiments were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. SAXS was performed using a laboratory setup by molecular metrology. The K α -line of a copper X-ray tube with a wavelength of $\lambda = 1.54$ Å monochromated was used and focused by an X-ray mirror and collimated by a pinhole collimation system. Data were recorded on a 2D multiwire detector. Since all samples scattered isotropically data were radially averaged resulting in intensity versus magnitude of the scattering vector $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, with 2θ denoting the scattering angle. In order to cover a wide range of scattering vectors two different detector positions, with a sample-to-detector distance of 1.5 and 0.75 m were used, resulting in $0.007 \text{ Å}^{-1} \leq q \leq 0.48 \text{ Å}^{-1}$. q -scaling was calibrated by measuring silver behenate. The sample holder was sealed by aluminum foil. Therefore, the empty but aluminum sealed sample holder was also measured and subtracted from the obtained data. For determining the thermal properties of the polymers DSC was performed with a Mettler Toledo DSC-1 in a temperature range from −100 to 150 °C with a heating rate of 10 K min^{−1} in a nitrogen atmosphere. For DLS measurements a Zetasizer Nano ZS90 equipped with a 4 mW 633 nm He-Ne laser was used.

2.3. Synthesis

2.3.1. Synthesis of Poly(styrene-*block*-isoprene) Featuring a Molar Mass of 82.1 kDa (PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅)

In an ampule equipped with a stirring bar, 750 mg (7.20 mmol, 576 eq.) neat styrene was dissolved in 45 mL of dry THF and the solution was cooled down to −78 °C. The polymerization was initiated by quick addition of 9.6 μ L *sec*-BuLi (0.013 mmol, 1.3 M solution in hexane, 1 eq.) with a syringe. The solution was stirred for 1 h to ensure complete

monomer conversion. After taking an aliquot for SEC measurement, 750 mg (11.01 mmol, 881 eq.) precooled (-20°C) isoprene was quickly added with a syringe and the reaction was stirred for 24 h at -78°C . After adding a small amount of degassed methanol, the polymer was poured into a tenfold excess of methanol. The polymer was collected by filtration, washed with methanol, dried in vacuum, and stored under argon at -18°C (yield: 1200 mg, 80%).

SEC (vs PS): PS precursor: $M_n = 49\,600\text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 51\,400\text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.04$

PS-*b*-PI: $M_n = 82\,100\text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 85\,000\text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.04$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3 , δ in ppm): 7.08–6.95 (m, H_4), 6.76–6.37 (m, H_3), 5.90–5.65 (m, H_7), 5.03–4.82 (m, $\text{H}_{8/14}$), 4.71–4.60 (m, H_1), 2.25–0.95 (alkyl).

2.4. Hydrosilylation of Polystyrene-*block*-polyisoprene with Chlorodimethylsilane

2.4.1. Synthesis for $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-PI}_{515}$ Featuring 37 mol% Chlorodimethylsilane Moieties

In an ampule equipped with a stirring bar 600 mg block copolymer (PS-*b*-PI, featuring 1.35 mmol 1,2-PI units as determined by ^1H NMR spectroscopy) were dissolved in 30 mL of dry toluene. After adding 147 μL chlorodimethylsilane (1.35 mmol) and 154 μL Karstedt catalyst solution (0.0135 mmol Pt, 2 wt% in xylene) with a syringe, the mixture was stirred for 72 h at room temperature. The solution was evaporated in high vacuum for 12 h in order to remove the solvent and the residual chlorodimethylsilane. The residue was dissolved in 30 mL of dry THF and used for the anionic grafting-to experiments as described in the following.

2.5. Anionic Polymerization of 2-Vinylpyridine and Grafting-to Hydrosilylated $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-PI}_{515}$

2.5.1. Synthesis of a Poly(styrene-*block*-(isoprene-graft-(2-vinylpyridine))) Featuring a Molar Mass of 1.1 kDa for P2VP

In an ampule equipped with a stirring bar 120 mg LiCl (2.85 mmol, 10 eq.) was dissolved in 20 mL of dry THF followed by the dropwise addition of few μL of a 1.3 M solution of *sec*-BuLi in hexane with a syringe until a slight yellowish color appears. After stirring for 12 h at room temperature—during which the excess of *sec*-BuLi is capable of reacting with THF^[57]—570 mg 2VP (5.42 mmol, 19 eq.) were dissolved and cooled to -78°C . The polymerization was started by quickly adding DPHLi solution, which was prepared by mixing 101 μL DPE (0.57 mmol, 2 eq.) and 178 μL *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 0.29 mmol, 1 eq.) in 1 mL THF. After 1 h, an aliquot of the solution was taken from the ampule for characterization of the P2VP segment and terminated by adding methanol. After that time, 2.5 mL of the hydrosilylated $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-PI}_{515}$ (50 mg in THF featuring 0.113 mmol 1,2-PI units as determined by ^1H NMR spectroscopy) stock solution in THF were added to the living P2VP chains (0.29 mmol) using a syringe. The mixture was stirred at -78°C for additional 24 h. After that time, the solution was poured into a tenfold excess of water for polymer precipitation. The polymer was filtered and dried in vacuo. For separation of nongrafted P2VP homopolymer, the polymer mixture was dissolved in THF followed by the dropwise addition of water. The precipitated polymer was dried in vacuum and stored under argon at -18°C .

SEC (vs PS): P2VP: $M_n = 1100\text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 1200\text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.11$

SEC (vs PS): PS-*b*-PI-*g*-P2VP: $M_n = 136\,600\text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 152\,700\text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.12$

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, 300 K, CDCl_3 , δ in ppm): 8.37–8.17 (m, H_{13}), 7.21–6.72 (m, $\text{H}_{4/10/11}$), 6.61–6.21 (m, $\text{H}_{3/12}$), 5.07–4.80 (m, H_{19}), 4.80–4.42 (m, H_{16}), 2.32–0.64 (alkyl), (–)0.10 to (–)0.26 (m, H_7).

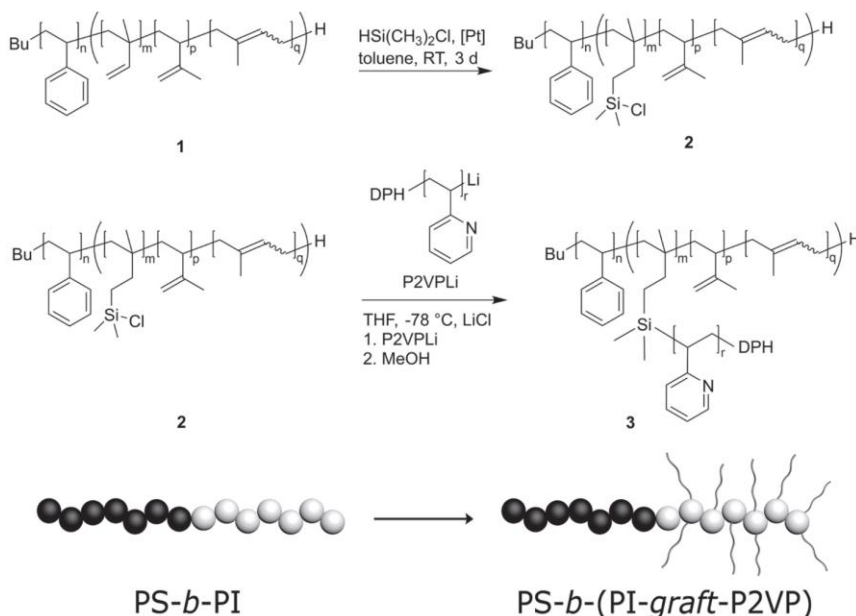
3. Results and Discussion

3.1. Grafted Block Copolymer Synthesis and Molecular Characterization

P2VP-grafted block copolymers were synthesized by an iterative anionic polymerization and a hydrosilylation step for the introduction of chlorosilane moieties as depicted in **Scheme 1**. The starting block copolymer, PS-*b*-PI, was obtained by sequential anionic polymerization of styrene and isoprene in THF at -78°C (see the Experimental Section). The PS homopolymer and block copolymers were characterized by SEC and ^1H NMR spectroscopy (Figures S1 and S2, Supporting Information). The overall molar mass of the $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-PI}_{515}$ was determined to be 82 kDa featuring a polydispersity index value, \bar{D} , of 1.04. The reaction at low temperature (-78°C) in polar solvents allowed for the increase of the 1,2-PI units. As determined by ^1H NMR spectroscopy, the molecular characteristics of the PI segment were determined to be 37 mol% 1,2-PI units assigned by the signal area at 5.5–6.0 ppm. The 1,2-PI units were selectively hydrosilylated with chlorodimethylsilane in neat toluene by using a platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylene (Karstedt catalyst) at room temperature for 72 h. These mild conditions enabled the selective hydrosilylation of the 1,2-PI units while 1,4-PI and 3,4-PI were unaffected—also after the anionic grafting-to procedure, which will be described in the following.

Hydrosilylated $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-PI}_{515}$ featuring 37 mol% chlorosilane functionalities (with respect to the 1,2-PI units) were grafted with three different molar masses for P2VP macro anions, that is, featuring molar masses of 1100, 3600, and 9900 g mol^{-1} (see the Experimental Section and the Supporting Information). The P2VP macro anions were prepared by the initiation of 2VP with diphenylhexyl lithium (DPHLi) as initiator (see the Experimental Section). The hydrosilylated block copolymer was treated with an excess of P2VP macro anions, which were removed by inverse precipitation from a THF solution by the dropwise addition of water. It has to be mentioned that usage of an excess of active P2VP chains (with respect to the chlorosilane moieties) turned out to be necessary as at room temperature, the pyridine moieties were capable of reacting with the chlorosilane moieties. This resulted in the formation of a water-swellaable—presumably poly(2-vinylpyridinium)-based and slightly crosslinked—material. Compared to this, all polymers prepared by using an excess of active carbanionic P2VP chains were collected by precipitation in water and characterized as described in the following. All molar masses for the investigated polymers, block copolymers, and P2VP-grafted polymers synthesized within this study are compiled in **Table 1**. For better comparison, the superscript at P2VP denotes the molar mass of the P2VP segment as determined for the P2VP homopolymers by SEC. Moreover, in the corresponding tables (also in the following), the subscript of the outer brackets denotes the determined grafting density of P2VP chains to the BCP backbone.

As can be concluded from the results compiled in **Table 1**, polydispersity index values, \bar{D} , were in the range of 1.04–1.22 which reflects the excellent control over the iterative anionic polymerization strategy. Moreover, a significant increase of the molar masses after the grafting-to reaction of the P2VP



Scheme 1. Synthesis of P2VP-grafted block copolymers starting from PS-*b*-PI **1** followed by hydrosilylation with chlorodimethylsilane using Karstedt catalyst. The chlorodimethylsilane-functionalized block copolymers **2** were subjected to a nucleophilic addition reaction with P2VPLi macro anions to yield PS-*b*-(PI-graft-P2VP). (The abbreviation DPH stands for diphenylhexyl).

macro anions to hydrosilylated PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅ could be observed by SEC measurements. In detail, molar masses of the PS-*b*-PI having a molar mass of 82 kDa increased to 137, 197, and 274 kDa after grafting with P2VP with 1.1, 3.6, and 9.9 kDa, respectively. For the purified P2VP-grafted block copolymers, molar masses and grafting densities can be calculated from the corresponding ¹H NMR spectra. Exemplarily, results for a PS-*b*-(PI-graft-P2VP) featuring an overall molar mass of 136.6 kDa and a molar mass of 1.1 kDa for the grafted P2VP are described in more detail (see the Experimental Section). In **Figure 1a**, the molecular weight distributions derived by SEC for the iterative grafted block copolymer are plotted. A clear

shift to high molar mass for the PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅ (dotted line) with P2VP was observed (black continuous line). The corresponding ¹H NMR of the purified PS₄₇₆-*b*-(PI₅₁₅-*g*-P2VP^{1.100}) is given in **Figure 1b**. For better direct comparison, the ¹H NMR spectrum of the pristine block copolymer and the grafted block copolymer is additionally given in **Figure S2** (Supporting Information).

Comparison of the results for the overall molar masses as determined by SEC versus PS standards and molar masses calculated from the corresponding ¹H NMR spectra led to a discrepancy of the obtained values. This can be explained by the fact that SEC is a relative method and hydrodynamic

Table 1. Molar masses of polymers, block copolymers, and grafted block copolymers in this study.

	Polymer	$M_{n,SEC}^a)$	$M_{w,SEC}^a)$	$\bar{D}^a)$	$M_{n,NMR}^b)$
1	PS ₄₇₆	49.6	51.4	1.04	–
2	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -PI ₅₁₅ ^{c)}	82.1	85.0	1.04	84.8
3	P2VP ^{1.100}	1.1	1.2	1.11	1.6
4	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -(PI ₅₁₅ - <i>g</i> -P2VP ^{1.100}) _{67%} ^{c,d)}	136.6	152.7	1.12	286
5	P2VP ^{3.600}	3.6	4.3	1.21	5.0
6	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -(PI ₅₁₅ - <i>g</i> -P2VP ^{3.600}) _{49%} ^{c,e)}	196.8	240.3	1.22	547
7	P2VP ^{9.900}	9.9	11.0	1.11	9.6
8	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -(PI ₅₁₅ - <i>g</i> -P2VP ^{9.900}) _{33%} ^{c,f)}	274.3	323.5	1.18	690

^{a)}Molecular weight determined by SEC in kg mol⁻¹ (vs PS standards, eluent: THF); ^{b)}Molecular weight determined by ¹H NMR spectroscopy in kg mol⁻¹; ^{c)}Content of 1,2-polyisoprene units was 37 mol% as determined by ¹H NMR spectroscopy; ^{d)}Grafting density was 67 mol% as determined by ¹H NMR spectroscopy; ^{e)}Grafting density was 49 mol% as determined by ¹H NMR spectroscopy; ^{f)}Grafting density was 33 mol% as determined by ¹H NMR spectroscopy.

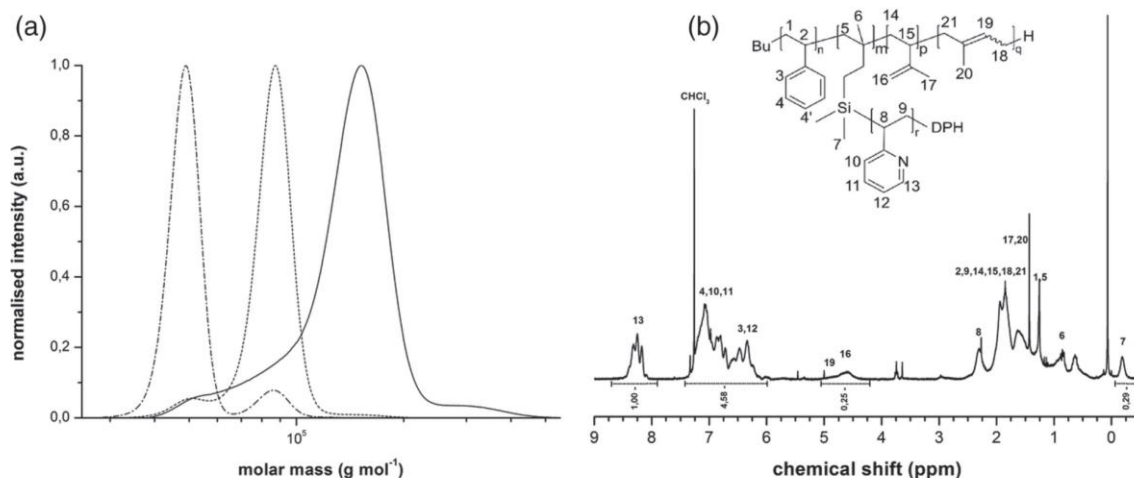


Figure 1. a) Molar mass distributions obtained by SEC measurements versus PS standards in THF obtained for PS₄₇₆ precursor (chain dotted line), PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅ (dotted line), and for PS₄₇₆-*b*-(PI₅₁₅-*g*-P2VP^{1.100}) (continuous line). b) ¹H NMR spectrum of PS₄₇₆-*b*-(PI₅₁₅-*g*-P2VP^{1.100}) in CDCl₃.

radii for the amphiphilic P2VP-grafted PS-*b*-PI strongly differ compared to PS homopolymers which were used as SEC standards. A remarkable failure of SEC for grafted PI chains with PS was recently described by the Hirao group.^[56] Therefore, values obtained from the NMR spectra for the purified samples are closer to the absolute values for molar masses compared to results obtained by SEC. In addition to these findings, which prove the successful grafting-to approach, the calculated grafting density for the block copolymers decreased with increasing P2VP molar mass. This finding is in agreement with expectations as the grafting-to methodology leads to considerably lower grafting densities compared to the grafting-from approach due to the sterical hindrance of the polymers.^[58] Molar mass distributions and ¹H NMR spectra for PS₄₇₆-*b*-(PI₅₁₅-*g*-P2VP^{3.600}) and PS₄₇₆-*b*-(PI₅₁₅-*g*-P2VP^{9.900}) are given as Figures S3–S6 (Supporting Information). All SEC measurements revealed a significant shift for the PS-*b*-PI signal after grafting with P2VP homopolymers proving the efficiency of the herein established anionic grafting-to protocol. As another evidence for the successful grafting of P2VP to the PS-*b*-PI block copolymer, thermal properties of the polymers were investigated using DSC measurements. All obtained data on glass transition temperatures, *T*_g, are compiled in Table 2. DSC measurement for the pristine PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅ revealed two distinct glass transition temperatures, that is, 6 and 108 °C (Figure S7, Supporting Information). The *T*_g of PI synthesized by anionic polymerization in polar solvents with high content of 1,2-PI repeating units can be assigned to be 6 °C, which is in good agreement with data from the literature,^[59] while the higher *T*_g value corresponds to PS.

Thermal properties of P2VP-grafted PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅ were investigated by the same way. The corresponding DSC thermograms of the three P2VP-grafted block copolymers are given as Figures S8–S10 (Supporting Information) and results are compiled in Table 2. As a typical feature, DSC thermograms showed a higher *T*_{g,1} at around 80, 87, and 94 °C for block copolymers grafted with P2VP having molar masses of 1.1, 3.6, and 9.9 kDa,

respectively. It cannot be distinguished between the *T*_g values of PS and P2VP. The *T*_g of the corresponding P2VP homopolymers having molar masses of 1.1, 3.6, and 9.9 kDa were determined to be 77, 92, and 97 °C. An exemplary DSC thermogram for P2VP^{3.600} is given as Figure S11 (Supporting Information). However, compared to the high *T*_g value, the grafting-to approach is expected to have a significant influence on the lower glass transition temperature for the PI segment. However, in the case of short-chained P2VP (1.1 kDa) having the highest P2VP grafting density (67 mol%), no distinct lower *T*_g value could be determined. Compared to this, the other grafted block copolymers having 3.6 and 9.9 kDa featured a second glass transition temperature of 57 and 55 °C, which was significantly higher compared to the value obtained for the bare PI segment (6 °C). The missing *T*_{g,2} for the PI segment featuring short but highly grafted P2VP chains is maybe due to the less pronounced segmental dynamics of PI or partial miscibility of the short P2VP chains (1.100 kDa), while the increased *T*_{g,2} for the other two samples again proved the successful grafting-to of P2VP to the hydrosilylated PI segment.

Table 2. Characterization of BCPs and grafted BCPs used in this study with respect to glass transition temperature (*T*_g).

	Polymer	<i>T</i> _{g,1} [°C]	<i>T</i> _{g,2} [°C]
1	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -PI ₅₁₅ ^{a)}	108	6
2	P2VP ^{1.100a)}	77	–
3	P2VP ^{3.600a)}	92	–
4	P2VP ^{9.900a)}	97	–
5	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -(PI ₅₁₅ - <i>g</i> -P2VP ^{1.100}) _{67%} ^{a)}	80	–
6	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -(PI ₅₁₅ - <i>g</i> -P2VP ^{3.600}) _{49%} ^{a)}	87	57
7	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -(PI ₅₁₅ - <i>g</i> -P2VP ^{9.900}) _{33%} ^{a)}	94	55

^{a)} *T*_g determined by DSC measurements. The heating rate was set to 10 K min⁻¹ and the second cycle of heating was used for determining the glass transition temperature.

Table 3. Characterization via DLS of micelles of grafted BCPs used in this study with respect to micelles diameter in methanol and in water at pH = 4.46.

	Polymer	d_{MeOH} [nm]	σ_{MeOH} [nm]	$d_{\text{pH} = 4.46}$ [nm]	$\sigma_{\text{pH} = 4.46}$ [nm]
1	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -(PI ₅₁₅ - <i>g</i> -P2VP ^{1.100}) _{67%}	75.7	5.2	107.2	8.1
2	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -(PI ₅₁₅ - <i>g</i> -P2VP ^{3.600}) _{49%}	91.5	6.6	51.1	5.4
3	PS ₄₇₆ - <i>b</i> -(PI ₅₁₅ - <i>g</i> -P2VP ^{9.900}) _{33%}	86.9	7.5	43.2	9.3

3.2. Influence of P2VP Grafting on Structure Formation of Block Copolymers

The functionalization of PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅ with P2VP led to the formation of amphiphilic-grafted block copolymers. Therefore, no precipitation of the grafted block copolymers occurred in polar organic solvents such as methanol, which is a common precipitation medium for PS-*b*-PI block copolymers. The novel grafted polymers were also capable of forming micelles in water at different pH values, that is, close to 4.8 or lower. For pH ≥ 4.9 , P2VP is only partially soluble in water and below this value the good solvent condition is reached.^[32,60] As another proof for successful grafting of PS-*b*-PI with P2VP segments, micelles in methanol could be observed for the herein investigated polymers. As a first evidence for pH-responsiveness of the P2VP-grafted block copolymers, micelles were additionally observed at pH values below 4.8 in water. For these first investigations, the block copolymers were diluted in THF and treated with a huge excess of methanol by dropwise addition or 0.01 M hydrochloric acid till the micellar solution featured a concentration of 0.1–0.2 wt% with respect to the grafted block copolymers. The P2VP-containing block copolymer micelles were investigated by TEM after dropping the micellar solution on a carbon-coated copper grid followed by drying of the samples. Exemplary TEM images of deposited micellar solution for sample PS₄₇₆-*b*-(PI₅₁₅-*g*-P2VP^{3.600}) in methanol are given as Figure S12 (Supporting Information) showing micelles and micellar aggregates. Additional DLS measurements of all investigated block copolymers in methanol and in water at pH = 4.46 are given as Figures S13 and S14 (Supporting Information). Results derived from DLS measurements are compiled in Table 3. It has to be mentioned that the contrast of the micelles deposited on a carbon-coated copper grid did not feature a significant contrast during TEM measurements. Therefore, the deposited micelles were contrasted with iodine. Compared to results derived by DLS, deviations from TEM measurements occurred maybe due to the applied staining protocols, hence increasing the size of the micellar aggregates after drying of the samples. Nevertheless, the change of polarity of the grafted BCPs compared to the original PS-*b*-PI is a further evidence for the investigated anionic grafting-to approach. The first results on switching capabilities of P2VP-grafted block copolymer micelles will be investigated in more detail in a future work, while in the present study, the synthesis and the influence on the block copolymer morphology in the bulk state were of special interest, which will be described in the following.

The focus of the present study was to investigate the influence on the microphase separation of PS-*b*-PI by segment selective grafting with P2VP. First, the pristine morphology of PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅ was investigated by TEM and SAXS

measurements. For this purpose, bulk characterization was accomplished after solvent evaporation of the block copolymers in chloroform followed by thermal annealing at 140 °C in a nitrogen atmosphere for 96 h. The polymer films were cut into thin slices of 50–70 nm by using an ultramicrotome. The collected thin slices were stained with osmium tetroxide, OsO₄, for selective staining of the PI-containing domains. In Figure 2, TEM images of sample PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅ after staining are given revealing a lamellar morphology with lamella periods, that is, the distance of two lamellae, of about 22–38 nm. This lamellar morphology was expected as reported by the group of Bates.^[61]

To gain more insights into the microphase separated structure, SAXS measurement of the sample PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅ was carried out. The corresponding SAXS pattern is displayed in Figure 3. The diblock copolymer PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅ shows several pronounced diffraction peaks. Based on the results from our TEM investigations (Figure 2) they could be assigned as second to fifth order peak of the lamellar structure. The first order peak could not be observed within our accessible range of scattering vectors, because it was too close to the beam stop. Fitting a sum of Gaussian functions with fixed relative positions leads to a lamellar thickness of $d = (41.2 \pm 0.2)$ nm, in accordance with TEM measurements. The resulting fit is shown as a full curve in Figure 3.

For comparison and interpretations, all data on molar fraction (x), weight fraction (w), and volume fraction (Φ) of the grafted block copolymers are compiled in Table 4. The corresponding polymer films casted from chloroform and thermally annealed at 140 °C for 96 h under nitrogen were investigated by TEM after staining of the thin slices with iodine. Thus, dark appearing domains correspond to the P2VP-containing segments due to the reaction of the vinylpyridine moieties with iodine.

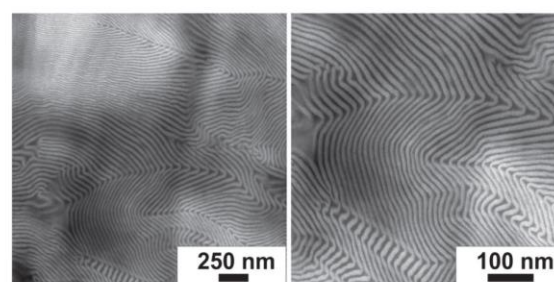


Figure 2. TEM images from the bulk morphology characterization for the polymer PS₄₇₆-*b*-PI₅₁₅. Thin section microtomed at –80 °C with 50 nm thickness, the sample was annealed at 140 °C for 96 h under nitrogen. PI domains were stained with OsO₄. Scale bars correspond to 250 nm (left) and 100 nm (right).

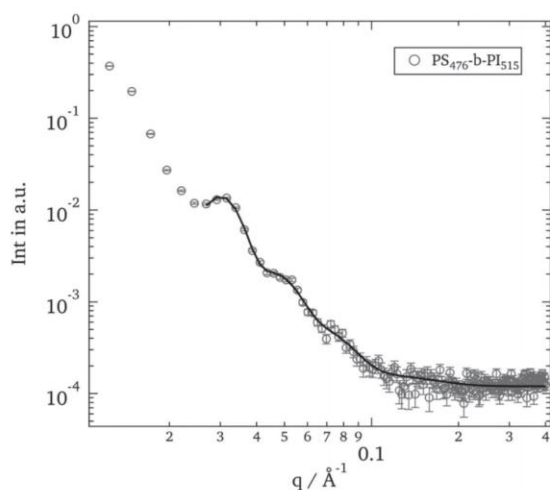


Figure 3. Scattered intensity for the diblock copolymer $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-PI}_{515}$. Solid lines are fits of according models (see the Experimental Section).

In **Figure 4**, TEM images of sample $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{1.100})$ after staining with iodine, which selectively stains the P2VP moieties, are given revealing a spherical morphology with an average diameter for the PS spheres of about 18–20 nm. The core-to-core distance of the spherical domains was determined to be 38–41 nm.

In **Figure 5**, exemplary TEM images of sample $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{3.600})$ after staining with iodine are given revealing a spherical morphology with an average diameter for the PS spheres of about 7–10 nm. While the average diameter for the spherical domains is significantly smaller compared to results obtained for sample $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{1.100})$ (**Figure 4**), the core-to-core distance of the spherical domains was in the same range of 39–41 nm.

Finally, in **Figure 6**, TEM images of sample $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{9.900})$ after staining with iodine are given revealing a spherical morphology with an average diameter for the PS spheres of about 10–12 nm. Compared to the previous samples, which showed an excellent order for the PS spherical domains, the order is reduced for sample $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{9.900})$. Therefore, a value for the average core-to-core distance cannot be given.

Taking the volume fractions given in Table 2 into account, the obtained spherical morphologies are expected. Again, SAXS

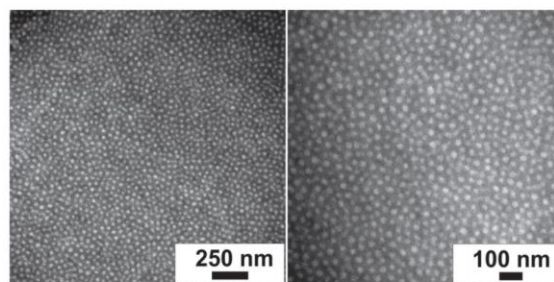


Figure 4. TEM images from the bulk morphology characterization for polymer $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{1.100})$. Thin section microtomed at room temperature at 50 nm thickness, annealed at 140 °C for 96 h under nitrogen. P2VP domains were stained with iodine. Scale bars correspond to 250 nm (left) and 100 nm (right).

measurements of the thermally treated samples $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{1.100})$, $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{3.600})$, and $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{9.900})$ were carried out for comparison to the TEM images. The corresponding results derived from SAXS measurements are displayed in **Figure 7**.

Compared to the lamellar morphology of the diblock copolymer $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-PI}_{515}$, a significant change in the scattering patterns of the grafted block copolymers with P2VP could be observed. For comparison, the SAXS results for all investigated polymers are compiled in **Table 5**.

This observation is in accordance with the TEM images given in Figures 2,4–6. For the grafted BCPs TEM revealed a spherical morphology with well-ordered PS spheres embedded in mainly a P2VP matrix. For a model scattering function we combined both observations by using a sphere form factor and a BCC structure factor. It is important to include Bragg scattering as well as diffuse scattering. Details on the fitting model used can be found in literature.^[62] As shown in **Figure 7**, the model nicely describes the scattering from all three investigated P2VP-grafted block copolymers. The resulting diameters of the spherical morphology are 12.7, 6.6, and 8.8 nm for $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{1.100})$, $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{3.600})$, and $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{9.900})$, respectively. From the structure factor a lattice spacing of 40, 51, and 42 nm is found, respectively. Thus, qualitatively the same influence on morphology by

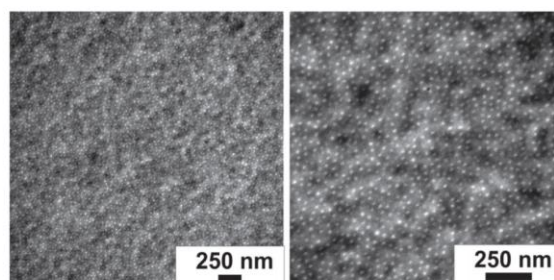


Figure 5. TEM images from the bulk morphology characterization for polymer $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{3.600})$. Thin section microtomed at room temperature at 50 nm thickness, annealed at 140 °C for 96 h under nitrogen. P2VP domains were stained with iodine. Scale bars correspond to 250 nm.

Table 4. Comparison of BCPs used in this study with respect to molar ratio (x), weight ratio (w), and volume ratio (Φ).

	Polymer	$x_{\text{PS}}/x_{\text{PI}}/x_{\text{P2VP}}$	$w_{\text{PS}}/w_{\text{PI}}/w_{\text{P2VP}}$	$\Phi_{\text{PS}}/\Phi_{\text{PI}}/\Phi_{\text{P2VP}}$
1	$\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-PI}_{515}^{\text{a}}$	48/52/–	59/41/–	55/45/–
2	$\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{1.100})_{67\%}^{\text{a}}$	14/14/72	14/10/76	15/12/73
3	$\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{3.600})_{49\%}^{\text{a}}$	7/7/86	7/5/88	7/6/87
4	$\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-}(\text{PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{9.900})_{33\%}^{\text{a}}$	4/4/92	4/3/93	4/3/93

^aThe volume fraction of the block segments was estimated using the densities 1.05, 0.90, and 1.15 g cm^{−3} for PS, PI, and P2VP, respectively.

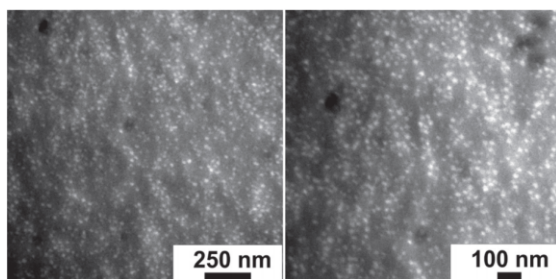


Figure 6. TEM images from the bulk morphology characterization for polymer $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-(PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{9.900})$. Thin section microtomed at room temperature at 50 nm thickness, annealed at 140 °C for 96 h under nitrogen. P2VP domains were stained with iodine. Scale bars correspond to 250 nm (left) and 100 nm (right).

P2VP-grafting to the block copolymer was found as observed in the TEM investigations.

4. Conclusion

In summary, a novel efficient grafting-to strategy of P2VP macro anions for hydrosilylated block copolymers, that is, $\text{PS-}b\text{-PI}$, was described using an iterative anionic polymerization protocol. Active P2VP chains having molar masses of 1.1, 3.6, and 9.9 kDa were grafted to $\text{PS-}b\text{-PI}$ block copolymers having 37 mol% hydrosilylated 1,2-polyisoprene moieties. It was shown by SEC measurements and ^1H NMR spectroscopy that for the investigated $\text{PS-}b\text{-PI}$ having a molar mass of 82.1 kDa, final molar masses were about 137, 197, and 274 kDa for the P2VP-grafted polymers proving the efficiency for the herein established iterative anionic polymerization protocol. Moreover, the polydispersity index values, \bar{D} , were determined to be 1.12–1.22 reflecting an excellent control over the reaction. Investigation

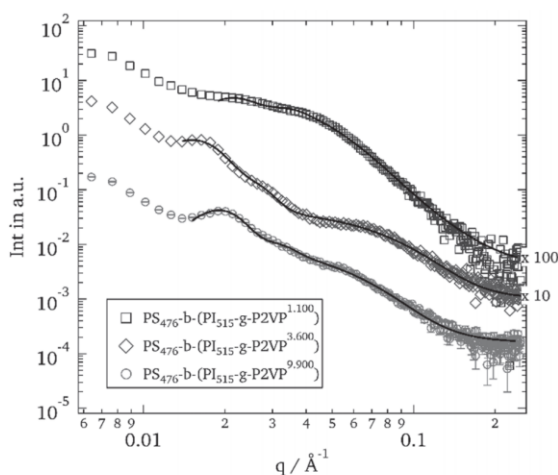


Figure 7. Scattered intensity for $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-(PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{3.600})$ (lower gray curve), $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-(PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{9.900})$ (middle black curve), and $\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-(PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{1.100})$ (upper black curve). Solid lines are fits of according models (for details please see the Experimental Section).

Table 5. SAXS results for all BCPs investigated in this study (see text).

	Polymer	Spacing [nm]	σ_{spacing} [nm]	d [nm]	σ_d [nm]
1	$\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-PI}_{515}$	—	—	41.2	0.2
2	$\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-(PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{1.100})_{67\%}$	40.0	0.1	12.7	0.1
3	$\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-(PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{3.600})_{49\%}$	51.0	0.1	6.6	0.1
4	$\text{PS}_{476}\text{-}b\text{-(PI}_{515}\text{-}g\text{-P2VP}^{9.900})_{33\%}$	42.3	0.1	8.8	0.1

of the thermal properties of the P2VP-grafted block copolymers revealed a significant shift from 6 °C for the glass transition temperature, T_g , for the soft PI segment to higher values than 55 °C for the P2VP-grafted segment evidencing the PI-segment-selective grafting of the block copolymer. First insights into micellization of the grafted block copolymers were shown by DLS measurements and TEM showing uniform micelles, while at a pH of 4.46 the grafted block copolymer micelles were also observed in water as evidenced by DLS measurements. As another focus of this work, the influence on microphase separation in the bulk state was noted to be tremendously influenced by introducing P2VP segments to the block copolymer structure. This was confirmed by TEM measurements and SAXS experiments, which revealed adjustable morphologies at the nanometer length scale, starting from the lamella morphology of $\text{PS-}b\text{-PI}$ leading to PS spheres with different domain spacing. Significantly, it was shown that the bulk morphology can be easily adjusted by varying the length and amount of grafted P2VP. The presented synthetic anionic grafting-to strategy shows an excellent way for the preparation of functional block copolymers that has the potential to advance the fields of stimuli-responsive block copolymers for nanostructured-responsive materials and optical sensing in the future.

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors acknowledge the German Research Foundation (DFG GA 2169/1-1) for financial support of this work. The authors additionally acknowledge the “Verband der chemischen Industrie e.V.” (VCI) for ongoing financial support.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

anionic polymerizations, block copolymers, functional polymers, microphase separation, self-assembly

Received: April 8, 2017

Revised: May 11, 2017

Published online: July 3, 2017



- [1] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford 1998.
- [2] S. Mössmer, J. P. Spatz, M. Möller, T. Aberle, J. Schmidt, W. Burchard, *Macromolecules* **2000**, 33, 4791.
- [3] H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 146.
- [4] R. C. Hayward, D. J. Pochan, *Macromolecules* **2010**, 43, 3577.
- [5] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5969.
- [6] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, 52, 32.
- [7] M. A. Hillmyer, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 190, 137.
- [8] N. L. J. Albert, H. T. Epps III, *Mater. Today* **2010**, 13, 24.
- [9] C. M. Bates, F. S. Bates, *Macromolecules* **2017**, 50, 3.
- [10] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, *Block Copolymers in Nanoscience*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2006.
- [11] T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M. V. Flores-Merino, L. R. Perez, G. Battaglia, *Nano Today* **2008**, 3, 38.
- [12] A. Checco, A. Rahman, C. T. Black, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 886.
- [13] S. Park, X. Cheng, A. Boker, L. Tsarkova, *Adv. Mater.* **2016**, 28, 6900.
- [14] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 7286.
- [15] S. P. Nunes, *Macromolecules* **2016**, 49, 2905.
- [16] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Iuzinov, S. Minko, *Nature* **2010**, 9, 101.
- [17] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 1325.
- [18] F. H. Schacher, P. A. Rupar, I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 7898.
- [19] J. Zhou, G. R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* **2014**, 47, 3529.
- [20] B. V. K. J. Schmidt, J. Elbert, C. Barner-Kowollik, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 708.
- [21] R. H. Staff, M. Gallei, K. Landfester, D. Crespy, *Macromolecules* **2014**, 47, 4876.
- [22] C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2016**, 7, 1129.
- [23] M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 890.
- [24] R. Glass, M. Möller, J. P. Spatz, *Nanotechnology* **2003**, 14, 1153.
- [25] I. Tokarev, R. Krenk, Y. Burkov, D. Schmeisser, A. Sidorenko, S. Minko, M. Stamm, *Macromolecules* **2005**, 38, 507.
- [26] S. Choudhury, M. Agrawal, P. Formanek, D. Jehnichen, D. Fischer, B. Krause, V. Albrecht, M. Stamm, L. Ionov, *ACS Nano* **2015**, 9, 6147.
- [27] A. Sidorenko, I. Tokarev, S. Minko, M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12211.
- [28] S. Sanwaria, A. Horechyy, D. Wolf, C. Y. Chu, H. L. Chen, P. Formanek, M. Stamm, R. Srivastava, B. Nandan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2014**, 53, 9090.
- [29] D. Li, Q. He, Y. Cui, J. Li, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 412.
- [30] B. Harnish, J. T. Robinson, Z. Pei, O. Ramström, M. Yan, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4092.
- [31] H. Shen, L. Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2728.
- [32] M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, M. Rehahn, *Langmuir* **2013**, 29, 8284.
- [33] J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, S. K. Varshney, B. Décamps, E. Leroy, S. Boileau, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2002**, 35, 9748.
- [34] J.-F. Gohy, N. Willet, S. Varshney, J.-X. Zhang, R. Jérôme, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 3214.
- [35] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Nano* **2012**, 6, 9042.
- [36] K. V. Peinemann, V. Abetz, P. F. W. Simon, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 992.
- [37] S. P. Nunes, R. Sougrat, B. Hooghan, D. H. Anjum, A. R. Behzad, L. Zhao, N. Pradeep, I. Pinnau, U. Vainio, K. V. Peinemann, *Macromolecules* **2010**, 43, 8079.
- [38] S. P. Nunes, A. R. Behzad, B. Hooghan, R. Sougrat, M. Karunakaran, N. Pradeep, U. Vainio, K. V. Peinemann, *ACS Nano* **2011**, 5, 3516.
- [39] C. W. Frank, L. B. Rogers, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 615.
- [40] J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, C. Abetz, D. Höche, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 731.
- [41] M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz, V. Abetz, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1037.
- [42] R. Shankar, A. Saxena, A. S. Brar, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 262.
- [43] F. Wurm, S. Hilf, H. Frey, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9068.
- [44] H. Kudo, Y. Fujiwara, M. Miyasaka, T. Nishikubo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 5746.
- [45] S. Hilf, P. W. Cyr, D. A. Rider, I. Manners, T. Ishida, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 950.
- [46] V. Rittscher, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 5653.
- [47] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93.
- [48] D. J. Siegwart, J. K. Oh, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 18.
- [49] D. Neugebauer, *Polymer* **2015**, 72, 413.
- [50] A. Goodwin, N.-G. Kang, J. W. Mays, *Graft and Comblike Polymers*, Springer, Heidelberg 2015.
- [51] C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 3415.
- [52] H. Zhang, C. Qu, J. He, *Polymer* **2015**, 64, 240.
- [53] G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1981**, 2, 287.
- [54] N. Hadjichristidis, M. Xenidou, H. Iatrou, M. Pitsikalis, Y. Poulos, A. Avgeropoulos, S. Sioula, S. Paraskeva, G. Velis, D. J. Lohse, D. N. Schulz, L. J. Fetters, P. J. Wright, R. A. Mendelson, C. A. Garcia-Franco, T. Sun, C. J. Ruff, *Macromolecules* **2000**, 33, 2424.
- [55] C. M. Fernyhough, R. N. Young, D. Poche, A. W. Degroot, F. Bosscher, *Macromolecules* **2001**, 34, 7034.
- [56] S. Lee, H. Lee, T. Chang, A. Hirao, *Macromolecules* **2017**, 50, 2768.
- [57] J. Clayden, *Organolithiums: Selectivity for Synthesis*, Pergamon, Oxford, UK 2002.
- [58] R. C. Advincula, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2003**, 24, 343.
- [59] J. I. Brandrup, E. A. Edmund, H. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, *Polymer Handbook*, Wiley, Hoboken, New Jersey 1999.
- [60] U. Borchert, U. Lipprandt, M. Bilang, A. Kimpfner, A. Rank, R. Peschka-Süss, R. Schubert, P. Lindner, S. Förster, *Langmuir* **2006**, 22, 5843.
- [61] A. K. Khandpur, J. S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Brass, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1995**, 28, 8796.
- [62] M. Schwab, B. Stühn, *Colloid Polym. Sci.* **1997**, 275, 341.

7.2.3 Polymethacrylat-haltige *Graft-Blockcopolymere*

In den vorherigen Abschnitten wurde die erfolgreiche Synthese von funktionalen *Graft-Blockcopolymeren* durch die Postmodifizierung von PS-*b*-PI Blockcopolymeren mit Ferrocen-haltigen Polymeren und P2VP über eine anionische *grafting-to* Polymerisationsstrategie beschrieben. Eine der wichtigsten Klassen zum Aufbau von *smarten* Materialien sind allerdings Polymethacrylate, da diese eine sehr große Bandbreite an funktionalen Einheiten, wie beispielsweise präkeramische oder *Stimulus-responsive* Polymere abdecken.

In diesem Kapitel wird die zuvor etablierte Funktionalisierungsstrategie auf eine Vielzahl an Polymethacrylaten übertragen und gezeigt, dass die vorgestellte Syntheseroute eine universell anwendbare *Toolbox* zur Herstellung PS-*b*-PI-basierter funktionaler *Graft-Blockcopolymere* darstellt. Hierzu konnten Polydiethylenglycolmethylethermethacrylat (PDEGMEMA), Polymethacrylsäure (PMAA), Poly-3-methacryloxypropylheptaisobutyl-T8-silsesquioxan (PMAPOSS), Polymethylmethacrylat (PMMA), Poly-*n*-butylmethacrylat (PBMA), Poly-*iso*-propylmethacrylat (PiPMA), Poly-*tert*-butylmethacrylat (PtBMA) und Poly-2-hydroxyethylmethacrylat (PHEMA) selektiv in die PI-Segmente eingebracht werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der Verzweigungsgrad der Alkylsubstituenten bei den nicht funktionalen Polymethacrylaten PMMA, PBMA, PiPMA und PtBMA einen entscheidenden Einfluss auf die resultierende Pflöpfungsdichte im *Graft-Blockcopolymer* hat. Darüber hinaus konnte mittels TEM-Aufnahmen nachgewiesen werden, dass die blockselektive Funktionalisierung der PI-Segmente mit Polymethacrylaten die Mikrophasenseparation der *Graft-Blockcopolymere* und somit die resultierende Morphologie signifikant beeinflusst. Abschließend wurde die Selbstanordnung der *Graft-Blockcopolymere* in Lösung am Beispiel von PS-*b*-(PI-*g*-PMAA) intensiv untersucht. Hierzu konnte mittels dynamischer Lichtstreuung die Existenz von Mizellen im basisch wässrigen Milieu nachgewiesen, sowie die Schaltbarkeit des hydrodynamischen Durchmessers von 132-247 nm in Abhängigkeit vom pH-Wert gezeigt werden. Insgesamt scheint diese Route universell übertragbar auf anionisch polymerisierbare Methacrylate zu sein.

Der nachfolgende Artikel wurde bereits unter dem Titel „Anionic Grafting to Strategies for Functional Polymethacrylates: Convenient Preparation of Stimuli-Responsive Block Copolymer Architectures“ in einem *Special Issue* zu Ehren von REIMUND STADLER bei *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2019**, 1800548 veröffentlicht und mit Genehmigung von *John Wiley and Sons, Inc.* (Copyright © 2019) übernommen.



Anionic Grafting to Strategies for Functional Polymethacrylates: Convenient Preparation of Stimuli-Responsive Block Copolymer Architectures

Michael Appold, Jennifer Bareuther, and Markus Gallei*

This article is dedicated to Reimund Stadler for inspiring us with his seminal work on block copolymers

Functional block copolymers (BCP) are promising candidates for many important applications in fields of separations technologies, drug delivery, or (nano) lithography. Here, a universal strategy is described for the preparation of functional poly(methacrylate)s grafted (PMA) to polystyrene-*block*-polyisoprene (PS-*b*-PI) BCPs via a convenient postmodification strategy. PS-*b*-PIs are functionalized by means of hydrosilylation protocols for the introduction of chlorosilane moieties. Subsequent anionic grafting-to polymerization of different functional PMA macro anions leads to grafted BCP. Various functional and non-functional homopolymers, that is, poly(di(ethylene glycol) methyl ether methacrylate), poly(methacrylic acid), and poly(3-methacryloxypropyl)heptaisobutyl-T8-silsesquioxane as well as poly(methyl methacrylate), poly(*n*-butyl methacrylate), poly(*iso*-propyl methacrylate), poly(*tert*-butyl methacrylate), and poly(2-hydroxy ethyl methacrylate) are block-selectively incorporated into the PI segment. Applied grafting strategies for the non-functional PMA derivatives, which feature different sizes of the alkyl substituent, reveal a strong influence on the grafting-to efficiency. The grafted BCP architectures are capable of undergoing microphase separation in the bulk state, while the resulting morphology is significantly influenced by the introduction of PMA segments as shown by transmission electron microscopy measurements. Additionally, the structure formation and pH-switching capability of the poly(methacrylic acid)-grafted BCP is studied by dynamic light scattering, proving the feasibility for the herein investigated synthesis strategy.

1. Introduction

Functional and amphiphilic block copolymers (BCP) have attracted significant attention in the last decades and they represent a highly relevant class of polymers for many interesting applications. In general, BCPs consist of two or more polymer segments covalently connected to each other and feature

the unique capability for self-organization into a variety of ordered structures including spheres in a matrix, hexagonally packed cylinders, lamellae and co-continuous as well as porous structures at the nanoscale.^[1–6] In addition to the microphase separation in the bulk state, BCPs can self-assemble in block-selective solvents for a variety of interesting nanostructures comprising patchy particles, cylindrical or spherical micelles, which typically consist of a collapsed core and a swollen corona.^[7,8] BCPs can also consist of so-called stimulus-responsive polymers, that is, polymers which can change their conformation and solubility or even break or form covalent bonds caused by different external triggers such as pH value, light, mechanical stress, redox reagents, or electrical field.^[9–15] As a result of the ability to self-organize and the variety of functionalities, BCPs pave the way for a manifold of applications such as templates in nanolithography, for drug delivery, in separation technologies, as photonic materials or structured ceramics.^[16–25] In the case of ceramics the BCP can feature inorganic moieties and such polymers are also referred to as *preceramic* polymers.

These hybrid BCPs can be converted into ceramic materials after thermal treatment maintaining the BCP-templated morphology.^[26,27] Within this context, especially silicone-containing polymers are promising candidates as *preceramic* polymers.^[28–35]

For all these mentioned strategies, precise design of the underlying block segment is required for both introducing desired functionalities and for the development of functional domains at the nanometer length scale. Moreover, the exact control over the block length and the BCP composition as well as adjustable molecular weight distributions are basic prerequisites. Especially living and controlled polymerization strategies are the synthesis routes of choice for the preparation of well-defined BCP architectures.^[36–38] Despite the tremendous efforts in terms of controlled polymerization strategies, there are still challenges to overcome in the field of BCP design and the polymerization of functional moieties. One convenient strategy for the introduction of functional groups focuses on the postmodification of

M. Appold, J. Bareuther, Dr. M. Gallei
Ernst-Berl-Institut für Chemical Engineering
and Macromolecular Chemistry
Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Str. 4, 64287 Darmstadt, Germany
E-mail: M.Gallei@MC.tu-darmstadt.de

The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/macp.201800548>.

DOI: 10.1002/macp.201800548

BCPs. For instance, polystyrene-*block*-polyisoprene (PS-*b*-PI), polystyrene-*block*-polybutadiene (PS-*b*-PBd), and polysiloxane-based BCPs can be used for this purpose and pendant functional moieties can be introduced by hydrosilylation, hydroboration, or thiol-ene chemistry.^[39–52] As a result, subsequent grafting to protocols for the BCPs lead to grafted, comb, or dendritic BCPs.^[53–57] As one prominent example, grafting methodologies can be applied for polybutadiene (PBd) with, for instance, PS or PBd macro anions by anionic polymerization after functionalization of the PBd backbone with chlorosilane moieties, which were introduced by hydrosilylation.^[58–60] He and co-workers applied epoxidation protocols for PI followed by anionic grafting-to of PS-*b*-PI anions yielding cylindrical brushes.^[61] Hayakawa et al. demonstrated the hydrosilylation of PS-*b*-PI with hydrido-heptacyclopentyl substituted silsesquioxane (POSS) for the preparation of hierarchically ordered hybrid structures.^[62] Additionally, poly(2-vinylpyridine) (P2VP), polyvinylferrocene (PVFc), and polyferrocenyldimethylsilane (PFS) were successfully grafted to PS-*b*-PI by an iterative all-anionic polymerization strategy.^[63,64] Very recently, the Hirao group reported on the preparation and analysis of precisely grafted PS-*b*-PI by taking advantage of diphenylethylene (DPE) functional groups.^[65] The Hawker group reported on a hydrosilylation protocol for PS-*b*-PI functionalized with gold particles for the fabrication of thermally stable nanoparticles.^[66,67] However, many responsive moieties can feature a methacrylate functionality and a postmodification of commercially available PS-*b*-PI with corresponding smart polymethacrylates would lead to novel BCP architectures for a variety of BCP-based applications. Moreover, the grafting density and side-arm chain length could be again controlled by appropriate and adjustable reaction conditions.

Within this study, we describe the convenient preparation of poly(methacrylate)s selectively grafted to the polyisoprene segment of PS-*b*-PI BCPs by using an iterative anionic

polymerization strategy. For this purpose, different PS-*b*-PIs were hydrosilylated with dimethylchlorosilane using the Karstedt catalyst for the introduction of chlorosilane moieties into the PI block segment. By this convenient strategy, different functional and non-functional polymethacrylate macro anions were introduced into the BCP structure as compiled in **Figure 1**.

The functionalized grafted BCPs were investigated with respect to their final constitution, molar mass, and thermal properties by ¹H NMR spectroscopy, size exclusion chromatography (SEC), and differential scanning calorimetry (DSC) proving the success of the convenient approach. Functionalization with non-functional PMAs and different alkyl substituents revealed an influence on grafting efficacy by variation of the size of the alkyl substituents. Moreover, exemplary features of some grafted BCPs were investigated by transmission electron microscopy (TEM) measurements, for instance, the change of BCP morphology in the bulk state of PS-*b*-(PI-g-PMAPOSS) upon grafting revealing a strong influence on the pristine PS-*b*-PI BCP morphology. Additionally, the micellation of PS-*b*-(PI-g-PMAA) as amphiphilic BCP in water was shown by TEM measurements and the pH-responsiveness was investigated by dynamic light scattering (DLS), again proving the feasibility of the herein described grafting to protocols with poly(methacrylates).

2. Results and Discussion

2.1. Synthesis and Characterization of Polymethacrylate-Grafted Block Copolymers

Polymethacrylate (PMA)-grafted BCPs were synthesized in a three-step synthesis including the following reactions: I) sequential anionic block copolymerization of styrene and isoprene, II) postmodification of PS-*b*-PI via hydrosilylation, and III) anionic

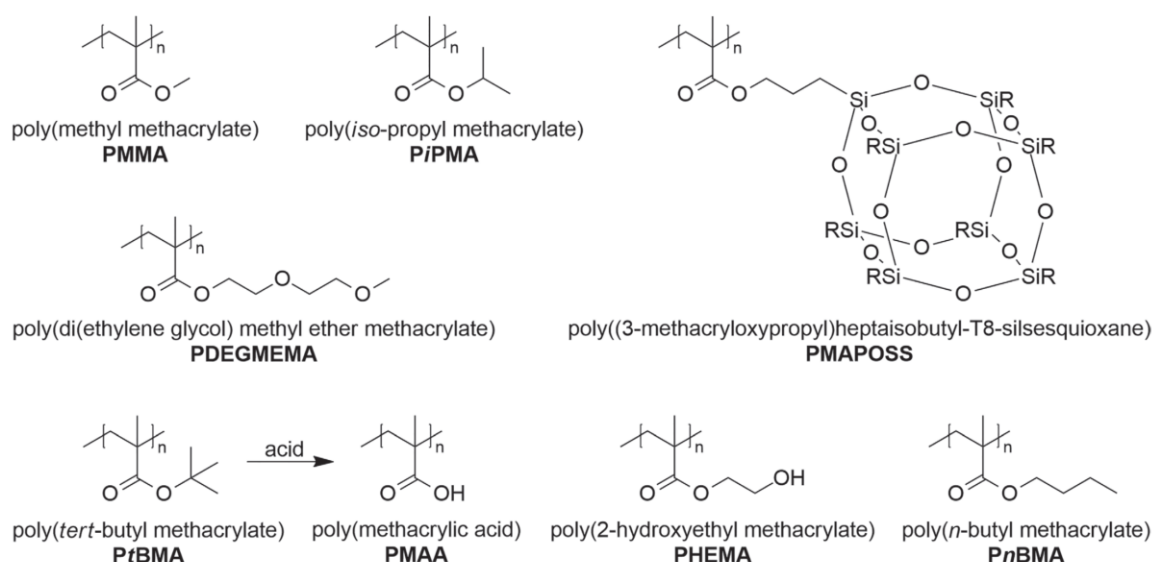
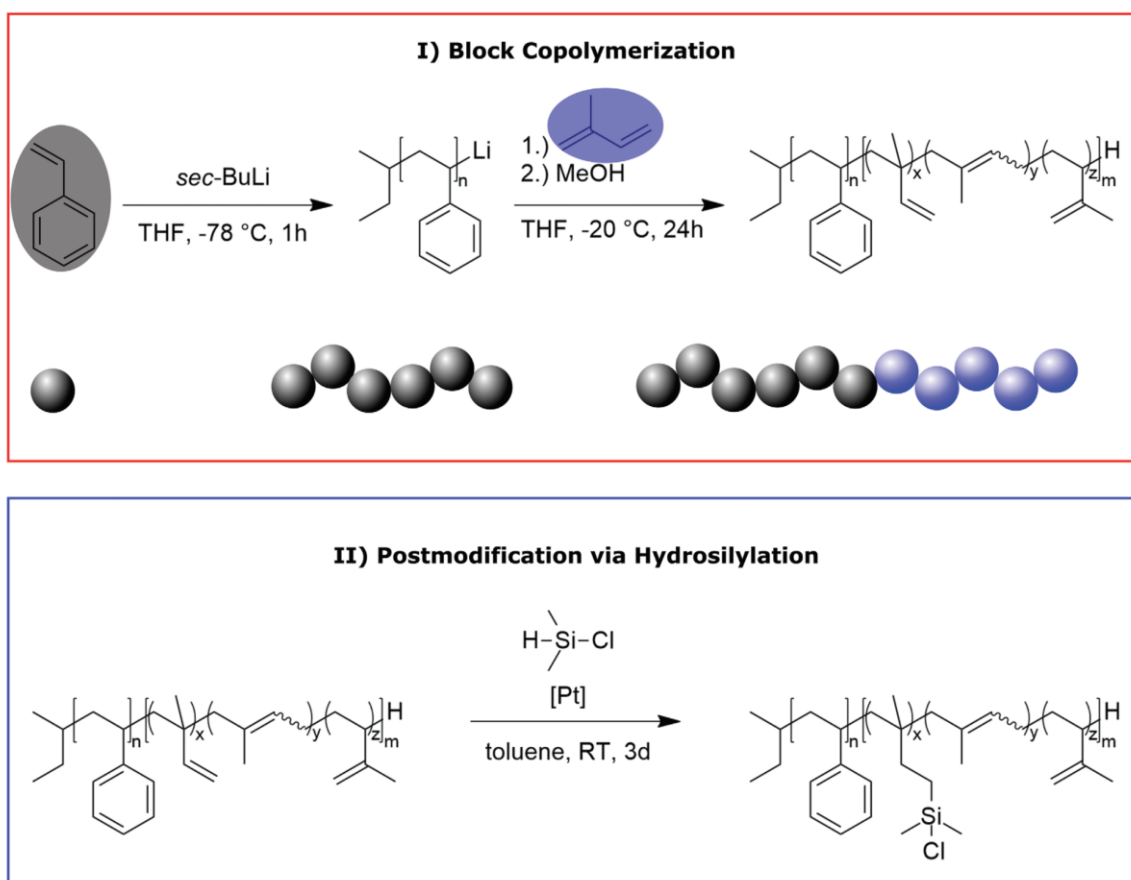


Figure 1. PMMA, PnBMA, PiPMA, PnBMA, PHEMA, PMAA, PDEGMEMA, and PMAPOSS was grafted onto the hydrosilylated BCP yielding in PMA-grafted PS-*b*-PI.



Scheme 1. I) Sequential anionic block copolymerization of PS-*b*-PI in THF at low temperatures with *sec*-BuLi as initiator. The formation of the BCP is schematically shown as black and blue spheres indicating the repeating unit of PS and PI. II) Postmodification of PS-*b*-PI with block-selective hydrosilylation of the 1,2-PI units of PS-*b*-PI with dimethylchlorosilane in the presence of Karstedt's catalyst at room temperature. (MeOH: methanol; d: day; RT: room temperature).

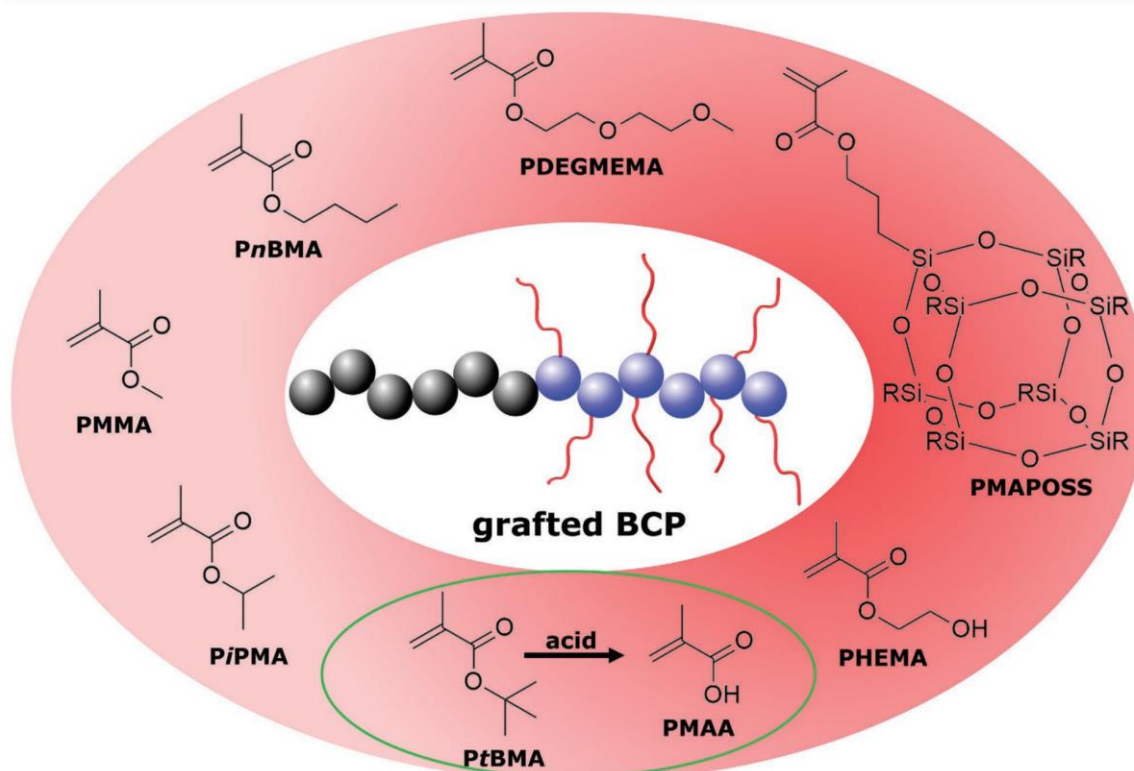
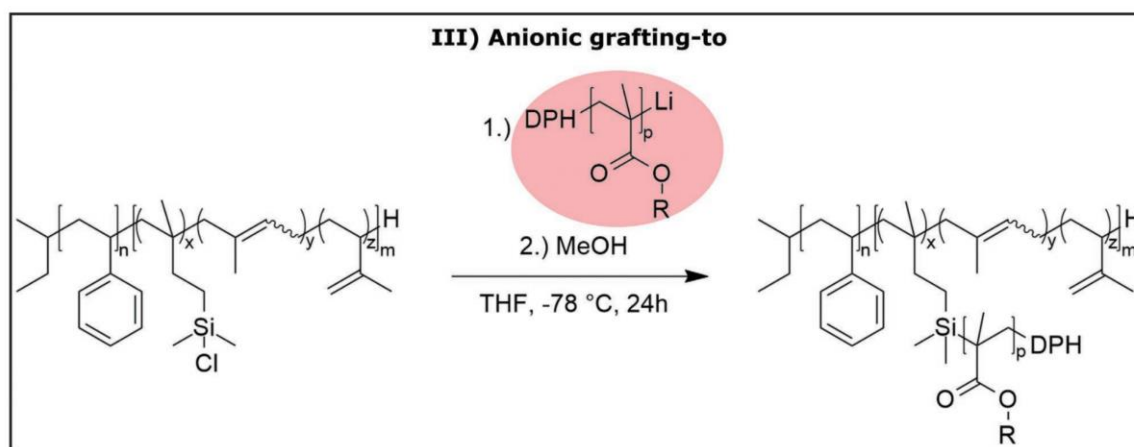
grafting to of PMA anions yielding the final PMA-grafted BCPs. In the first step, PS-*b*-PI was synthesized by sequential anionic polymerization of styrene and isoprene in THF at low temperature with *sec*-butyllithium as initiator as depicted in **Scheme 1**. In order to increase the content of the 1,2-PI units, polymerization of the second block segment was carried out at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. After precipitation of the block copolymer, the 1,2-PI units were selectively hydrosilylated in a second step with dimethylchlorosilane in neat toluene as solvent by using a platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetra-methyldisiloxane complex solution in xylene (Karstedt's catalyst) at room temperature for 72 h (Scheme 1).

These mild reaction conditions allow for the selective hydrosilylation of the 1,2-PI units, while the 1,4- and 3,4-PI units remained unaffected. In the last step, hydrosilylated PS-*b*-PI was grafted with PMMA, *P**n*BMA, *P*iPMA, *P*tBMA, PHEMA-TMS, PMAPOSS, and PDEGMEMA macro anions as shown in **Scheme 2**.

The PMA macro anions were synthesized by anionic polymerization with diphenylhexyl lithium (DPHLi) as initiator at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in a separate ampule. The PS-*b*-PI featuring chlorosilane-moieties

was dissolved in THF and treated with an excess of the different PMA macro anions (two equivalents with respect to the chlorosilane moieties) leading to the corresponding PMA-grafted BCPs. In order to remove the excess of non-grafted PMA homopolymers, the PMA-grafted PS-*b*-PIs were obtained by precipitation in methanol. The comparable short-chained PMA homopolymers stayed in solution, while the desired grafted BCPs were easily purified by precipitation with yields of 10 to 50% of pure grafted BCPs (cf. Experimental Section).

The successful anionic polymerization of the PS-*b*-PI block copolymers was proven by SEC measurements as shown in **Figure 2**, Figures S1 and S2, Supporting Information. Two PS-*b*-PI BCPs were synthesized for the hydrosilylation and subsequent grafting of PMA macro anions. As determined by SEC measurements, PS₂₆₆-*b*-PI₃₅₈ and PS₂₇₈-*b*-PI₃₇₁ with overall molar masses of 52.7 kg mol^{-1} and 51.9 kg mol^{-1} and molar mass dispersity index values of 1.03 and 1.04 were obtained. For determining the content of 1,2-PI units, which is essential for the intended functionalization with dimethylchlorosilane moieties, BCPs were characterized by ^1H NMR spectroscopy



Scheme 2. Synthesis of polymethacrylate (PMA) grafted BCPs. The chlorodimethylsilane-functionalized BCP was subjected to a nucleophilic addition of the corresponding PMA-Li macro anions yielding PS-*b*-(PI-*g*-PMA) (box at the top). All monomers that were polymerized by means of anionic polymerization and subsequently grafted to the functionalized PS-*b*-PI are shown at the bottom. (DPH: diphenylhexyl).

(Figures S10 and S11, Supporting Information). The content of 1,2-PI units for PS₂₆₆-*b*-PI₃₅₈ and PS₂₇₈-*b*-PI₃₇₁ was determined to be 41 and 36 mol% according to the NMR signals at 4.5–6.0 ppm. The successful grafting of PMA macro anions to the hydrosilylated PS-*b*-PI was also proven by SEC measurements and given in Figure 2. A clear shift to higher molar masses compared to the PS precursors (dashed line), the PS-*b*-PI BCPs

(solid black line) and finally to the corresponding PMA-grafted BCPs (colored lines) was observed for all polymers indicating the successful iterative anionic polymerization strategy. All molar masses derived by SEC measurements (Figures S3–S9, Supporting Information) for the investigated homopolymers, BCPs and PMA-grafted BCPs synthesized within this study are compiled in Table 1. We note that in the case of PMAPOSS

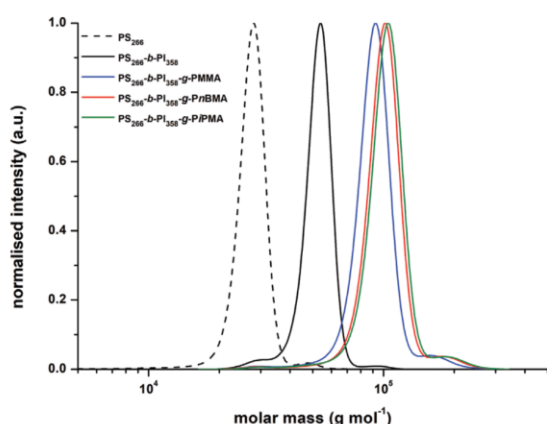


Figure 2. Molar mass distribution obtained by SEC measurements in THF versus PS standards for the PS₂₆₆ precursor (dashed line) for PS₂₆₆-b-PI₃₅₈ (black line) and the grafted BCPs PS₂₆₆-b-(PI₃₅₈-g-PMMA) (blue line), PS₂₆₆-b-(PI₃₅₈-g-PnBMA) (red line) and PS₂₆₆-b-(PI₃₅₈-g-PiPMA) (green line).

homopolymers, the SEC measurement (Figure S7, Supporting Information) revealed a second less pronounced molar mass distribution shifted to lower molar masses, which corresponded to some MAPOSS monomer impurities.

Table 1. Molecular weights and molar mass dispersity indices of all homo, block, and grafted block copolymers synthesized in this study.

	Polymer	$M_n^a)$ [kg mol ⁻¹]	$M_w^a)$ [kg mol ⁻¹]	$\bar{D}^a)$	$M_n^b)$ [kg mol ⁻¹]
1	PS ₂₆₆	27.0	27.7	1.03	–
2	PS ₂₆₆ -b-PI ₃₅₈ ^{c)}	51.1	52.7	1.03	50.7
3	PMMA	2.0	2.2	1.19	1.6
4	PS ₂₆₆ -b-(PI ₃₅₈ -g-PMMA)	90.5	94.3	1.04	131.5
5	PiPMA	2.0	2.2	1.12	1.9
6	PS ₂₆₆ -b-(PI ₃₅₈ -g-PiPMA)	102.4	106.6	1.04	192.0
7	PnBMA	2.1	2.3	1.12	1.6
8	PS ₂₆₆ -b-(PI ₃₅₈ -g-PnBMA)	99.3	103.6	1.04	160.4
9	PS ₂₇₈	26.6	29.0	1.09	–
10	PS ₂₇₈ -b-PI ₃₇₁ ^{d)}	49.9	51.9	1.04	50.0
11	PtBMA	3.8	4.3	1.12	3.7
12	PS ₂₇₈ -b-(PI ₃₇₁ -g-PtBMA)	103.0	109.1	1.06	215.8
13	PDEGMEMA	1.5	1.8	1.16	1.5
14	PS ₂₇₈ -b-(PI ₃₇₁ -g-PDEGMEMA)	81.0	85.8	1.06	100.1
15	PHEMA ^{e)}	3.9	4.3	1.11	1.7
16	PS ₂₇₈ -b-(PI ₃₇₁ -g-PHEMA)	57.0	65.7	1.15	70.6
17	PMAPOSS	3.4	3.9	1.15	4.7
18	PS ₂₇₈ -b-(PI ₃₇₁ -g-PMAPOSS)	113.2	150.1	1.33	229.8

^{a)}molecular weight as determined by SEC measurements (PS standards, THF);

^{b)}molecular weight determined by combination of SEC measurements and ¹H NMR spectroscopy; ^{c)}Content of 1,2-polyisoprene units was 41 mol% as determined by ¹H NMR spectroscopy; ^{d)}Content of 1,2-polyisoprene units was 36 mol% as determined by ¹H NMR spectroscopy; ^{e)}molecular weight determined by SEC (PS standards, DMF/LiCl 3 mg mL⁻¹).

As can be concluded from the obtained results, molar mass dispersity index values, \bar{D} , were in the range of 1.03–1.33 reflecting the good control over the iterative anionic polymerization strategy. Moreover, a significant increase of the molecular weight after the grafting of PMA macro anions to the hydrosilylated PS-*b*-PI could be observed by SEC measurements. For example, the molecular weight of PS₂₆₆-b-PI₃₅₈ increased from 52.7 kg mol⁻¹ to 94.3, 106.6, and 103.6 kg mol⁻¹ after grafting of PMMA, PiPMA, and PnBMA macro anions to the BCP, respectively. We note that for some grafted BCPs in Figure S1, Supporting Information, a second less pronounced molar mass distribution appeared, which presumably stemmed from chain coupling reactions of non-grafted chlorosilane moieties during polymer precipitation.

The obtained PMA-grafted BCPs were additionally characterized by ¹H NMR spectroscopy (Figures S12–S17, Supporting Information). Exemplarily, the ¹H NMR spectrum of PS₂₆₆-b-PI₃₅₈ (grey line) and the corresponding spectrum of PS₂₆₆-b-(PI₃₅₈-g-PMMA) (black line) are shown in Figure 3. As can be concluded from these spectra, the signals for the vinyl protons of the 1,2-PI units shown in blue (proton 4) and yellow (proton 5) disappeared after the grafting of PMMA, while the signals for the vinyl protons of the 1,4- and 3,4-PI units were still present. These findings indicate the successful functionalization of the 1,2-PI units with dimethylchlorosilane moieties by hydrosilylation. The ¹H NMR spectrum of PS₂₆₆-b-(PI₃₅₈-g-PMMA) revealed both the signals of the pristine PS₂₆₆-b-PI₃₅₈ as well as the PMMA signals, which are shown in green, red, and pink. By integration of the signals for PS, PI and the corresponding PMAs for the purified grafted BCPs, molar masses, grafting densities, and the volume fractions for the block segments could be determined on the basis of the ¹H NMR spectra. Molar masses calculated from the ¹H NMR spectra are given in Table 1 and are much higher in contrast to the molar masses obtained by SEC measurements. This can be explained by the fact that SEC is a relative method and hydrodynamic radii for the PMA-grafted PS-*b*-PI strongly differ compared to PS homopolymers, which were used as SEC standards. Therefore, the molar masses obtained by ¹H NMR spectroscopy were closer to the absolute values than the molar masses derived by SEC measurements. Moreover, the grafting densities, molar weight, and volume fractions of all polymers used within this study are shown in Table 2. The grafting densities of the PMAs were in the range of 10 to 52 mol% with respect to the amount of 1,2-PI repeating units, which was also reflected by the yields after precipitation. For the grafted non-functional poly(methacrylates) a strong influence on the grafting efficiency based on the size of the alkyl substituent can be observed. In more detail, the grafting density increased with increasing size of the alkyl substituent from 35% for PMMA, over 46% for PnBMA to 52% for PiPMA. As a result, the steric demand of the alkyl substituent influenced the grafting density in that way that the grafting efficiency increased from a primary, over a secondary to a tertiary carbon atom. We assume that side-reactions with the chlorosilane moiety for the less bulky substituted macro anions take place, which are suppressed with increasing size of the alkyl substituents. The volume fractions for the PMA segments grafted to the BCP backbone were found to be in the range of 26–76%, which proved—in addition to the SEC

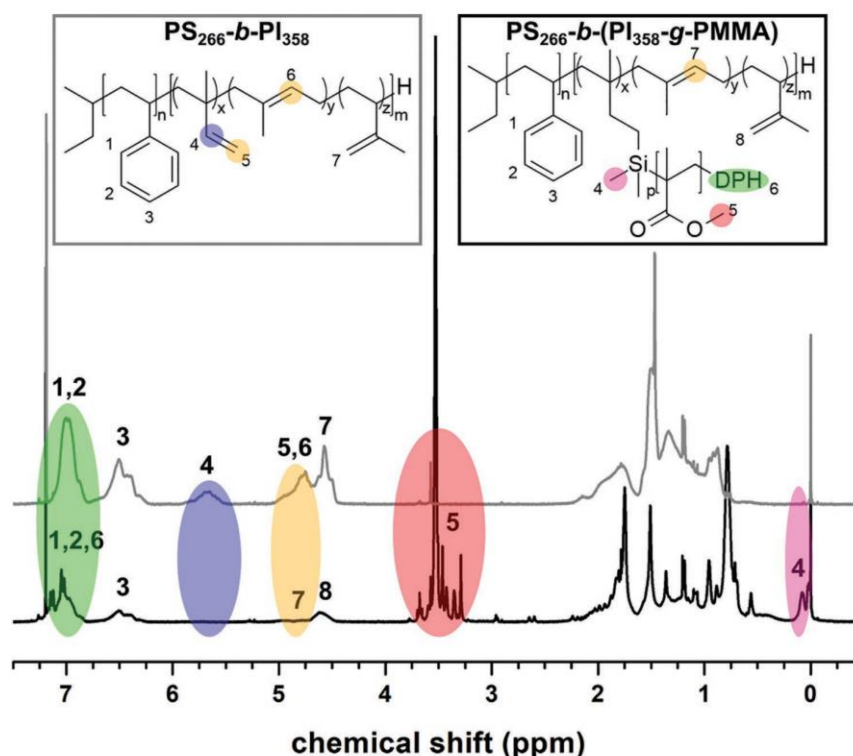


Figure 3. ^1H NMR spectra of the pristine $\text{PS}_{266}\text{-}b\text{-PI}_{358}$ (grey line) and of the $\text{PS}_{266}\text{-}b\text{-(PI}_{358}\text{-}g\text{-PMMA)}$ (black line) in CDCl_3 . Signals of the 1,2-PI units from the pristine BCP are shown in blue and yellow, while the new signals after the grafting to approach are shown in green, red, and pink.

measurements—the successful postmodification of the pristine $\text{PS-}b\text{-PI}$ BCP by hydrosilylation and the subsequent anionic grafting to approach.

Thermal properties of both the pristine BCPs and of PMA-grafted $\text{PS-}b\text{-PI}$ s were investigated by DSC measurements. Exemplarily, DSC measurements of $\text{PS}_{266}\text{-}b\text{-PI}_{358}$ and

$\text{PS}_{266}\text{-}b\text{-(PI}_{358}\text{-}g\text{-PMMA)}$ are shown in **Figure 4**. As a result, the pristine BCP $\text{PS}_{266}\text{-}b\text{-PI}_{358}$ revealed two glass transition temperatures (T_g) at 10 and 105 °C, respectively. The higher T_g value could be assigned to the PS block segment, while the lower glass transition temperature at 10 °C corresponded to the PI block segment. The found glass transition temperature of PI, which was synthesized by anionic polymerization in a polar solvent (THF), feature a high content of 1,2-PI repeating units (41 and 36 mol%). This value was in good accordance with data from the literature.^[63,64]

DSC results on the PMA-grafted BCPs are given in Figures S18–S24, Supporting Information, and all results are summarized in **Table 3**. Typically, the DSC measurements showed only one glass transition temperature for the grafted BCP that can be assigned to the grafted polymethacrylates. This is exemplarily shown in Figure 4 for $\text{PS}_{266}\text{-}b\text{-(PI}_{358}\text{-}g\text{-PMMA)}$, which revealed only one glass transition temperature at 93 °C. This finding for the grafted BCP architecture can be explained by the fact, that the grafted PMAs to the PI segment has a significant influence on the T_g value of

Table 2. Comparison of BCPs and grafted BCPs with respect to molar ratio (x), weight ratio (w), and volume ratio (Φ) prepared within this study.

	Polymer	$x_{\text{PS}}/x_{\text{PI}}/x_{\text{PMA}}$	$w_{\text{PS}}/w_{\text{PI}}/w_{\text{PMA}}$	$\Phi_{\text{PS}}/\Phi_{\text{PI}}/\Phi_{\text{PMA}}$	ρ [%] ^{b)}
1	$\text{PS}_{266}\text{-}b\text{-PI}_{358}$ ^{a)}	43/57/–	53/47/–	50/50/–	–
2	$\text{PS}_{266}\text{-}b\text{-(PI}_{358}\text{-}g\text{-PMMA})$ ^{a)}	18/25/57	21/18/61	22/22/56	35
3	$\text{PS}_{266}\text{-}b\text{-(PI}_{358}\text{-}g\text{-PiPMA})$ ^{a)}	15/21/64	14/12/74	14/14/72	52
4	$\text{PS}_{266}\text{-}b\text{-(PI}_{358}\text{-}g\text{-PnBMA})$ ^{a)}	19/25/56	17/15/68	17/17/66	46
5	$\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-PI}_{371}$ ^{a)}	43/57/–	53/47/–	50/50/–	–
6	$\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PnBMA})$ ^{a)}	15/19/66	12/11/77	12/12/76	37
7	$\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PDEGMEMA})$ ^{a)}	30/39/31	27/13/50	26/26/48	27
8	$\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PHEMA})$ ^{a)}	34/45/21	38/33/29	37/37/26	10
9	$\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAPOSS})$ ^{a)}	32/43/24	12/18/78	12/12/76	32

^{a)}The volume fractions of the block segments were estimated using the densities 0.91, 1.04, 1.02, 1.18, 1.06, 1.03, 1.14, 1.15, 1.08 g cm^{−3} for PI, PS, PnBMA, PMMA, PiPMA, PMAPOSS, PHEMA, and PDEGMEMA; ^{b)}Grafting density was determined by ^1H NMR spectroscopy.

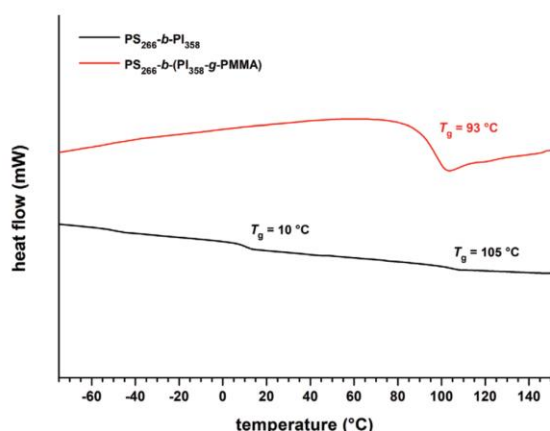


Figure 4. DSC thermograms of PS₂₆₆-*b*-PI₃₅₈ (black line) and of PS₂₆₆-*b*-(PI₃₅₈-*g*-PMMA) (red line). The applied heating rate for the DSC run was 10 K min⁻¹.

the pristine PI block segment. While increasing the amount of PMAs, the segment mobility of the PI segment decreased and only the T_g of the PMMA segment as well as the PS block could be observed. However, as the values for the glass transition temperatures of PMMA and PS were close, that is, 105 and 100 °C, one cannot distinguish between both T_g values. This was previously observed for P2VP-grafted PS-*b*-PI BCP systems.^[68] Moreover, in all cases of the PMA-grafted BCPs, no T_g for the PS segment could be observed, which can be explained by the fact that the content of PS was—in contrast to the PMA content in the grafted-BCPs—very small. However, in the case of PS₂₆₆-*b*-(PI₃₅₈-*g*-PiPMA) (40 and 79 °C) and PS₂₇₈-*b*-(PI₃₇₁-*g*-PMAPOSS) (24 and 46 °C), two glass transition temperatures could be observed (Figures S20 and S24, Supporting Information). The higher T_g value could be assigned to the corresponding grafted PMAs, while the lower T_g value of 40 and 24 °C stemmed from the grafted PI

Table 3. Characterization of BCPs and grafted BCPs with respect to glass transition temperature (T_g) as prepared within this study.

	Polymer ^{a)}	$T_{g,1}$ [°C]	$T_{g,2}$ [°C]
1	PS ₂₆₆ - <i>b</i> -PI ₃₅₈	10	105
2	PS ₂₆₆ - <i>b</i> -(PI ₃₅₈ - <i>g</i> -PMMA)	93	—
3	PS ₂₆₆ - <i>b</i> -(PI ₃₅₈ - <i>g</i> -PiPMA)	40	79
4	PS ₂₆₆ - <i>b</i> -(PI ₃₅₈ - <i>g</i> -PnBMA)	39	—
5	PS ₂₇₈ - <i>b</i> -PI ₃₇₁	8	104
6	PS ₂₇₈ - <i>b</i> -(PI ₃₇₁ - <i>g</i> -PnBMA)	94	—
7	PS ₂₇₈ - <i>b</i> -(PI ₃₇₁ - <i>g</i> -PDEGMEMA)	61	—
8	PS ₂₇₈ - <i>b</i> -(PI ₃₇₁ - <i>g</i> -PHEMA)	76	—
9	PS ₂₇₈ - <i>b</i> -(PI ₃₇₁ - <i>g</i> -PMAPOSS)	24	46

^{a)} T_g determined by DSC measurements. The heating rate was set to 10 K min⁻¹ and the second cycle of heating was used for determining the glass transition temperature.

segments, which were significantly higher compared to the values obtained for the pure PI segments (10 °C). This higher T_g value was again proof for the successful grafting of the PI segment because of hindered segmental mobility of the PI backbone after functionalization. However, in the case of the DSC thermogram for sample PS₂₇₈-*b*-(PI₃₇₁-*g*-PDEGMEMA) (Figure S23, Supporting Information), two less pronounced signals appeared besides the clear T_g at 61 °C, which were presumably caused by some residual crystallinity of the grafted PDEGMEMA segment.

In summary, SEC, DSC, and ¹H NMR spectroscopy measurements evidenced the successful synthesis of PMA-grafted PS-*b*-PI BCPs by an iterative all anionic polymerization strategy. In the next section, microphase separation and the influence on the resulting bulk morphology by the grafting-to of PMAs to the PS-*b*-PI backbone will be elucidated followed by a detailed study about the structure formation in selective solvents and the pH-switchability of amphiphilic grafted BCPs.

2.2. Investigation on the Bulk Morphology of Polymethacrylate-Grafted Block Copolymers

The influence on the microphase separation in the bulk state of PS-*b*-PI by selective grafting of the poly(silsequisiloxane) PMA-POSS to the PI segment was investigated in more detail. First, the bulk morphology of the pristine PS₂₇₈-*b*-PI₃₇₁ was investigated by TEM measurements. For this purpose, polymer films were solution cast from THF followed by thermal annealing at 170 °C for 48 h. For characterization of the BCP morphology in the bulk state, the films were ultramicrotomed from surface to surface at -80 °C into thin slices of 50–70 nm thickness. The collected ultrathin sections were subsequently stained with osmium tetroxide, OsO₄, for selective staining of the PI domains, followed by investigation by TEM measurements (Figure 5). Due to the high electron contrast after staining with OsO₄, the darker appearing domains correspond to the PI-containing block segment, while the lighter domains correspond to the PS segment. In Figure 5 TEM images of sample PS₂₇₈-*b*-PI₃₇₁ after staining with OsO₄ are shown, revealing a lamellar morphology. According to the determined composition for the polymer given in Table 3, these findings are in excellent

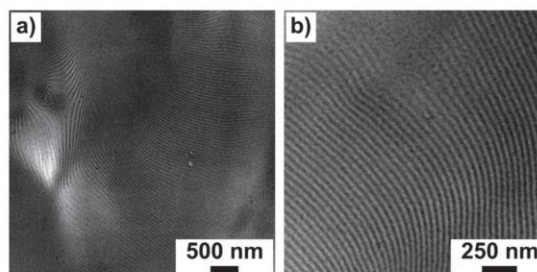


Figure 5. TEM micrographs of the polymer PS₂₇₈-*b*-PI₃₇₁ after ultramicrotoming and staining with OsO₄. Bulk films were annealed for 48 h at 170 °C. Thin sections were obtained after ultramicrotoming at -80 °C. Scale bars correspond to a) 500 nm and b) 250 nm.

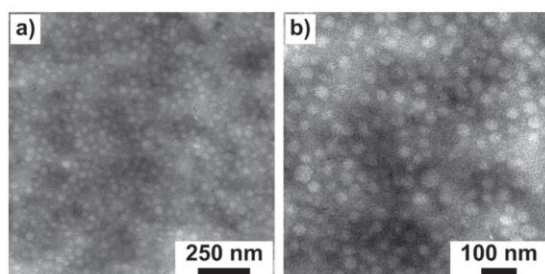


Figure 6. TEM micrographs of the polymer $\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-g-PMAPOSS)}$ after ultramicrotoming. Bulk films were annealed for 48 h at 170 °C. Thin sections were obtained after ultramicrotoming at -80 °C. Scale bars correspond to a) 250 nm and b) 100 nm.

agreement with expectation due to the exact equal volume fractions of PI and PS as for instance reported by the group of Bates and others.^[16,63,64,69] The bulk morphology for $\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-PI}_{371}$ featured a lamellar period, which is defined as the distance of two lamellae, of about 41 ± 3 nm. The lamellar period was calculated from 30 lamellae of PS and PI, respectively.

The corresponding $\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-g-PMAPOSS)}$ bulk film was also solution cast from THF and thermally annealed at 170 °C for 48 h. To avoid thermal degradation of the unsaturated PI units, thermal annealing was performed in nitrogen atmosphere. The film was also ultramicrotomed into thin slices for TEM investigations (Figure 6).

Due to the presence of the electron-rich silicon in the PMAPOSS segment no additional staining was necessary. Because of the high electron density, the dark domains can be assigned to the PMAPOSS grafted PI-block segments. In Figure 6 TEM images of sample $\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-g-PMAPOSS)}$ are shown revealing a spherical morphology for PS in a darker appearing PI-g-PMAPOSS containing matrix. The spherical nanodomains, which consist of PS, featured an average diameter of about 30 ± 3 nm and an average core-to-core distance of about 51 ± 7 nm. The domain size and the core-to-core distance was calculated from 30 spherical domains. Taking the volume fractions given in Table 3 into account, the obtained spherical morphology was in good agreement with expectations. In summary, these findings emphasize the feasibility of the herein investigated grafting-to approach with functional PMAs in order to tailor the BCP morphology. In the following section, we focus on the structure formation of polymethacrylic acid grafted block copolymers in selective solvents and their switching capabilities.

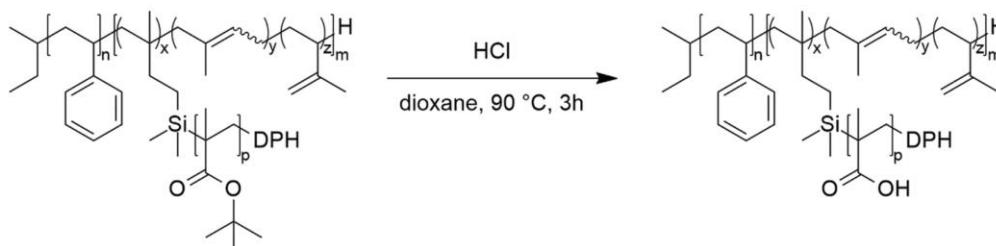
2.3. Formation of Polymethacrylate-Grafted Block Copolymer-Based Micelles

In the next step, the structure formation of amphiphilic grafted BCPs in selective solvents was investigated as another example for the convenience and feasibility of the herein presented synthesis strategy. For this purpose, $\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-g-PtBMA)}$ was subjected to a deprotection reaction yielding the corresponding amphiphilic poly methacrylic acid (PMAA) grafted BCP. For this purpose, the *tert*-butyl group was removed by the addition of hydrochloric acid in dioxane under reflux as shown in Scheme 3 (cf. Experimental Section).

The successful reaction was proven by ^1H NMR spectroscopy as shown in Figure S25, Supporting Information. As can be concluded from this spectrum, the characteristic signal for the *tert*-butyl group disappeared, indicating the complete cleavage of the protection group. Due to the amphiphilic character after the cleavage of the *tert*-butyl group, the grafted block copolymer $\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-g-PMAA)}$ was capable of forming micelles in water at different pH values, that is, close to pH = 7 or higher. The existence of micelles under basic conditions in water was proven by TEM measurements. For this purpose, one drop of the micellar solution was placed onto a carbon-coated copper grid. Corresponding TEM images of deposited micelles for sample $\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-g-PMAA)}$ at a pH value of 12.6 are shown in Figure 7 revealing spherical micelles with a diameter of 33 ± 4 nm.

Moreover, the stimuli-responsive character of the PMAA grafted BCP was investigated by DLS measurements. For this purpose, the polymer $\text{PS}_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-g-PMAA)}$ was solved in a small amount of THF and treated with an excess of 1 M potassium hydroxide solution. Finally, the micellar solution featured a concentration of 2 g L^{-1} for the functional BCP. The pH value of the micellar solution was varied in a range from 7 to 14 and the resulting hydrodynamic diameters were investigated by DLS measurements (Figure 8).

As can be concluded from Figure 8, rather uniform objects featuring increasing hydrodynamic diameters upon pH change could be obtained. In more detail the hydrodynamic diameter increases from 132, over 218 up to 247 nm with decreasing pH value from 13.6, over 12.6 to 7.0. PMAA has a pKa of 4.8 and is completely protonated at pH values less than 5.5.^[70,71] At higher pH values, the carboxylic acid groups of PMAA will be deprotonated resulting in a polyelectrolyte. The pH-responsiveness is typical for polyelectrolytes, where the electrostatic repulsion decreased with increasing salt



Scheme 3. Synthesis of $\text{PS}\text{-}b\text{-(PI}\text{-g-PMAA)}$ by cleavage of the *tert*-butyl group of the corresponding $\text{PS}\text{-}b\text{-(PI}\text{-g-PtBMA)}$ with hydrochloric acid in dioxane.

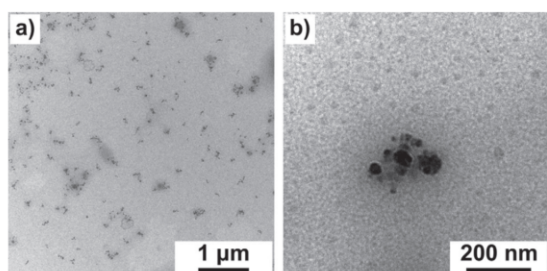


Figure 7. TEM images of grafted BCP micelles of $PS_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAA)}$ obtained after drop-casting on carbon coated copper grids. Micelles were prepared in water at pH 12.6 with a concentration of 2 g L^{-1} .

concentration due to the shielding of the polyelectrolytes with the counter ions.^[72]

Additionally, the hydrodynamic diameters of $PS_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAA)}$ micelles in water at a constant pH value of 12.6 was

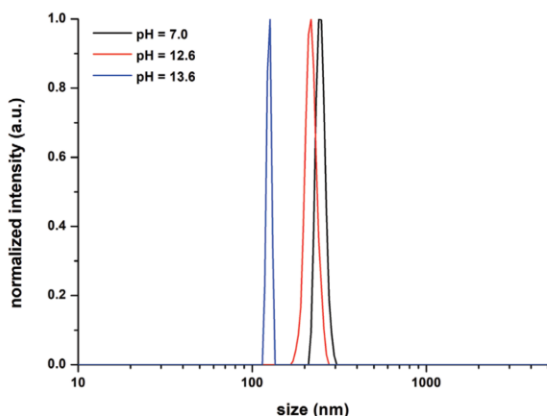


Figure 8. Size distribution of $PS_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAA)}$ micelles in water at pH values of 7.0 (black line), 12.6 (red line), and 13.6 (blue line) obtained by DLS measurements at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

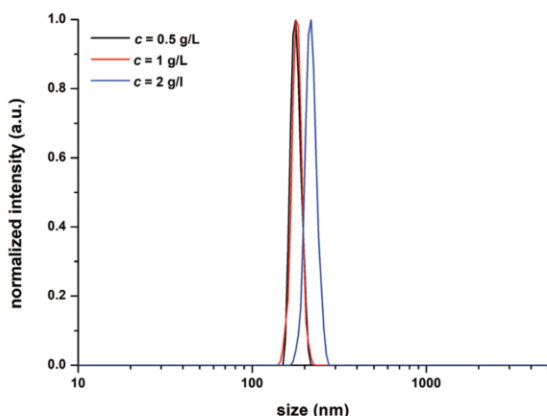


Figure 9. Size distribution of $PS_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAA)}$ micelles in water at a pH value of 12.6 with concentrations of 2 g L^{-1} (blue line), 1 g L^{-1} (red line), and 0.5 g L^{-1} (black line) obtained by DLS measurements at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Table 4. Diameters d and standard deviations σ derived from DLS measurements for PMAA grafted BCP micelles in water.

	$PS_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAA})^a$	$d_{\text{DLS}} [\text{nm}]$	$\sigma_{\text{DLS}} [\text{nm}]$
1	pH = 7.0	247	7
2	pH = 12.6	218	6
3	pH = 13.6	132	13

^{a)} $PS_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAA)}$ micelles in water have a concentration of 2 g L^{-1} .

determined by DLS measurements at different concentrations (Figure 9). As can be seen, the hydrodynamic diameter decreases with decreasing concentration. In summary, DLS measurements clearly prove the switchability of PMAA-grafted PS-*b*-PI BCPs micelles upon variation of the pH value or the concentration and thus the ionic strength.

This change of the polarity of the grafted BCP compared to the original PS-*b*-PI is a further evidence for the investigated anionic grafting to strategy. The hydrodynamic diameters of $PS_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAA)}$ in water at different pH values are summarized in Table 4. We note that the pH responsiveness of the grafted PS-*b*-PI BCPs is expected to strongly depend on the underlying block segment length as described in more detail for poly(2-vinylpyridine)-grafted BCPs.^[63]

3. Conclusion

In summary, we described an efficient and universal strategy for the preparation of poly(methacrylate) grafted to polystyrene-*block*-polyisoprene by an iterative anionic polymerization strategy. Hydrosilylated PS-*b*-PI was subjected to a grafting-to strategy with PMMA, PnBMA, PtBMA, PiPMA, PHEMA, PDEGMEMA, and PMAPOSS macro anions featuring low molar masses ($M_n = 1.5\text{--}3.8\text{ kg mol}^{-1}$) yielding PMA-grafted BCPs. The successful hydrosilylation and subsequent grafting-to strategy of the pristine block copolymers with molar masses of 50 kg mol^{-1} was proven by SEC measurements revealing molecular weights in the range of $57\text{--}113\text{ kg mol}^{-1}$. Moreover, the molar mass dispersity index values, \mathcal{D} , were determined to be $1.04\text{--}1.33$ reflecting a good control over the reaction. The molecular composition of the grafted BCPs was determined by ^1H NMR spectroscopy featuring volume ratios for the grafted poly(methacrylates) in the range of $26\text{--}76\text{ vol}\%$. Microphase separation in the bulk state was exemplarily studied for $PS_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAPOSS)}$ after thermal annealing. It was shown that the bulk morphology was strongly influenced by the introduction of poly(methacrylate) segments into the PS-*b*-PI structure. While the pristine $PS_{278}\text{-}b\text{-PI}_{371}$ BCP revealed a lamellar morphology with a lamellar period of $41 \pm 3\text{ nm}$, a spherical morphology with a diameter of $30 \pm 3\text{ nm}$ and a core-to-core distance of $51 \pm 7\text{ nm}$ after the introduction of PMAPOSS chains was observed. Moreover, the structure formation of amphiphilic $PS_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAA)}$ after the hydrolysis of the *tert*-butyl group was shown in water under basic conditions as evidenced by DLS and TEM measurements. pH-switchability of the $PS_{278}\text{-}b\text{-(PI}_{371}\text{-}g\text{-PMAA)}$ micelles in dependence on the ionic strength was shown by DLS measurements revealing



micelles with diameters of 247 nm at pH 7 that decreased with increasing pH-value to 132 nm at pH 13.6, respectively. The presented iterative all anionic grafting-to strategy represent a convenient toolbox for the preparation of functional BCPs on the basis of hydrosilylated PS-*b*-PI with subsequent grafting to of macro anions. This approach enables the tailoring of BCP structures on the nanoscale and we envisage the potential for applications in the field of a variety of smart stimuli-responsive materials.

4. Experimental Section

Reagents: All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Fisher Scientific, ABCR and used as received unless otherwise stated. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo-transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryo-transfer. Styrene (S) and isoprene (I) were dried by stirring over calcium hydride (CaH₂) or triisobutylaluminum and cryo-transferred prior to use. Methyl methacrylate (MMA), *n*-butyl methacrylate (*n*-BMA), *iso*-propyl methacrylate (*i*-PMA), *tert*-butyl methacrylate (*t*-BMA), and 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate (HEMA-TMS) were first dried by stirring over CaH₂, distilled, followed by drying over triisobutylaluminum and a second cryo-transfer prior to use in polymerization. Di(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (DEGMEMA) was stirred over CaH₂ and the supernatant was purified by column chromatography over dry aluminum oxide. (3-methacryloxypropyl)heptaisobutyl-T8-silsesquioxane (MAPOSS) was recrystallized from methanol followed by drying using high-vacuum techniques prior to use in polymerization. Lithium chloride (LiCl) was dissolved in a small amount of purified THF and placed into an ampule. After removing THF in vacuo, the ampule was heated under high vacuum, purged with nitrogen, and then stored in a glovebox. Chlorodimethylsilane was stirred over CaH₂, distilled, and degassed by repeated freeze-pump-thaw cycles. Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex (Karstedt's catalyst) solution in xylene (2 wt% Pt) was used as received. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus. Bulk films were prepared by solution casting from CHCl₃ followed by thermal annealing at 140 °C in a nitrogen atmosphere for 96 h. Bulk characterization was accomplished by ultramicrotoming the BCP films into thin slices of 50–70 nm followed by TEM measurements. PS-*b*-PI BCP thin slices were stained with osmium tetroxide (OsO₄) for TEM measurements.

Instrumentation: NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 300 spectrometer working at 300 MHz (¹H NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to tetramethylsilane (TMS). Standard SEC was performed with a system composed of a 1260 IsoPump – G1310B – (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), a 1260 VV-detector – G1314F – at 254 nm (Agilent Technologies) and a 1260 RI-detector – G1362A – at 30 or 50 °C (Agilent Technologies), with THF (1 mg mL⁻¹) or DMF/LiCl (3 mg mL⁻¹) as the mobile phase (flow rate 1 mL min⁻¹) on a SDV column set from PSS (from Polymer Standard Service, Mainz, Germany) (SDV 10³, SDV 10⁵, SDV 10⁶) or GRAM column set from PSS (GRAM 30, GRAM 100, GRAM 1000). Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz, Germany) or PMMA standards. For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC UniChrom 8.2 was used. Transmission electron microscopy (TEM) experiments were carried out with a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. For determination of the thermal properties of the polymers differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC-1 in a temperature range from

–100 °C to 200 °C with a heating rate of 10 K min⁻¹. For dynamic light scattering (DLS) measurements a Zetasizer Nano ZS90 equipped with a 4 mW 633 nm He-Ne laser was used.

Sequential Anionic Block Copolymerization of Styrene and Isoprene: Exemplary Synthesis of a poly(styrene-*block*-isoprene) Featuring an Overall Molar Mass of 52 700 Da (PS₂₆₆-*b*-PI₃₅₈): In an ampule equipped with a stirring bar, 1020 mg (9.77 mmol, 255 eq.) styrene were dissolved in 50 mL of dry THF, and the solution was cooled down to –80 °C. The polymerization was initiated by quick addition of 30 µL *s*-BuLi (0.038 mmol, 1 eq., 1.3 M solution in hexane) with a syringe. The solution was stirred for 1 h to ensure complete conversion of styrene before an aliquot of the solution is taken from the ampule for characterization of the PS segment and terminated with methanol. Afterward 900 mg (13.21 mmol, 345 eq.) isoprene were added to the solution and stirred for 24 h at –20 °C. After adding a small amount of degassed methanol, the polymer was poured into a tenfold excess of methanol. The polymer was collected by filtration, washed with methanol, dried in vacuum, and stored under argon at –18 °C. (yield: 1870 mg, 97.4 %).

SEC (versus PS): PS: $M_n = 27000 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 27700 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.03$

PS-*b*-PI: $M_n = 51100 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 52700 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.03$

¹H NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃, δ in ppm): 7.20–6.90 (br, H_{2/3}), 6.75–6.34 (br, H₁), 5.95–5.61 (br, H₄), 5.10–4.79 (br, H_{5/6}), 4.73–4.59 (br, H₇), 2.22–0.84 (alkyl).

Hydrosilylation of Polystyrene-*block*-Polyisoprene with Dimethylchlorosilane: Exemplary Synthesis for PS₂₆₆-*b*-PI₃₅₈ Featuring 41% Dimethylchlorosilane Moieties: In an ampule equipped with a stirring bar, 1000 mg block copolymer (PS₂₆₆-*b*-PI₃₅₈), featuring 2.82 mmol 1,2-PI units as determined by ¹H NMR spectroscopy) were dissolved in 40 mL of dry toluene. After adding 308 µL dimethylchlorosilane (2.82 mmol) and 322 µL Karstedt's catalyst solution (0.028 mmol Pt, 2 wt% in xylene) with a syringe, the mixture was stirred for 72 h at room temperature. The solution was evaporated in high vacuum for 12 h in order to remove the solvent and the residual dimethylchlorosilane. The residue was dissolved in 50 mL of dry THF (stock solution $c = 20 \text{ mg mL}^{-1}$) and used for the anionic grafting-to experiments as described in the following.

Anionic Polymerization of Methacrylates and Grafting to Hydrosilylated PS₂₆₆-*b*-PI₃₅₈: Exemplary Synthesis of poly(styrene-*block*-(isoprene-graft-(methyl methacrylate))) Featuring a Molar Mass of 2.180 Da for PMMA: In an ampule equipped with a stirring bar 180 mg LiCl (4.24 mmol, 20 eq.) and 850 mg MMA (8.46 mmol, 40 eq.) were dissolved in 40 mL of dry THF and cooled to –78 °C. The polymerization was started by quickly adding diphenylhexyllithium (DPHLi) solution, which was prepared by mixing 150 µL DPE (0.85 mmol, 4 eq.) and 265 µL *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 0.42 mmol, 2 eq.) in 1 mL THF. After 1 h, an aliquot of the solution was taken from the ampule for characterization of the PMMA homopolymer and terminated by adding methanol. After that time, 3.75 mL of the hydrosilylated PS₂₆₆-*b*-PI₃₅₈ (75 mg in THF featuring 0.21 mmol 1,2-PI units as determined by ¹H NMR spectroscopy) stock solution in THF were added to the active PMMA macro anions (0.42 mmol). The mixture was stirred at –78 °C for additional 24 h and the anions were terminated with methanol. After that time, the solution was poured into a tenfold excess of methanol for polymer precipitation. The polymer was filtered, washed with methanol, dried in vacuum and stored under argon at –18 °C.

SEC (versus PS): PMMA: $M_n = 1950 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 2180 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.19$

PS-*b*-(PI-*g*-PMMA): $M_n = 90500 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 94300 \text{ g mol}^{-1}$; $\bar{D} = 1.04$

¹H NMR (300 MHz, 300 K, CDCl₃, δ in ppm): 7.24–6.91 (br, H_{2/3/6}), 6.71–6.35 (br, H₁), 5.08–4.94 (br, H₇), 4.76–4.53 (br, H₈), 3.60 (br, H₅), 2.31–0.63 (alkyl), 0.20–0.08 (br, H₄).

Hydrolysis of PS₂₇₈-*b*-(PI₃₇₁-*g*-PtBMA): 100 mg of PS₂₇₈-*b*-(PI₃₇₁-*g*-PtBMA) were dissolved in 4 mL dioxane at 90 °C under an argon atmosphere. After the polymer was completely dissolved, 0.6 mL of



hydrochloric acid (32 wt%) (10-fold excess relative to the corresponding tBMA repeating units) was added. The reaction solution was stirred for 3 h under argon atmosphere at 90 °C and the polymer was precipitated in water and lyophilized.

Preparation of $PS_{278}\text{-}b\text{-(}PI_{371}\text{-}g\text{-PMAA)}$ Micelles: For the preparation of the micellar solutions 4 mg of $PS_{278}\text{-}b\text{-(}PI_{371}\text{-}g\text{-PMAA)}$ were dissolved in 0.2 mL THF. Afterward aqueous potassium hydroxide solution was added dropwise during constant stirring (2 mL 1 M KOH for pH = 13.6, 1 mL 0.1 M KOH and 1 mL water for pH = 12.6, 1 mL 0.01 M KOH and 1 mL for pH = 7.0).

Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

Acknowledgements

The authors acknowledge the German Research Foundation (DFG GA 2169/1-1) and the "Verband der chemischen Industrie e.V." (VCI) for financial support of this work.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

anionic polymerization, block copolymers, grafted block copolymers, post-functionalization, self-assembly

Received: December 14, 2018

Revised: December 28, 2018

Published online:

- [1] F. S. Bates, G. Fredrickson, *Physics Today* **2000**, 52, 32.
- [2] I. W. Hamley, I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Vol. 19, Oxford University Press, Oxford **1998**.
- [3] M. A. Hillmyer, *Block Copolymers II*, Springer **2005**, pp. 137–181.
- [4] H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **2009**, 110, 146.
- [5] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, *Block Copolymers in Nanoscience*, John Wiley & Sons **2007**.
- [6] N. A. Lynd, A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, *Progr. Polym. Sci.* **2008**, 33, 875.
- [7] R. C. Hayward, D. J. Pochan, *Macromolecules* **2010**, 43, 3577.
- [8] D. Klinger, M. J. Robb, J. M. Spruell, N. A. Lynd, C. J. Hawker, L. A. Connal, *Polym. Chem.* **2013**, 4, 5038.
- [9] J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, C. Abetz, D. Höche, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 731.
- [10] J. Du, L. Fan, Q. Liu, *Macromolecules* **2012**, 45, 8275.
- [11] J. Ge, Y. Yin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 1492.
- [12] D. Han, X. Tong, Y. Zhao, *Macromolecules* **2011**, 44, 437.
- [13] J. Hu, H. Meng, G. Li, S. I. Ibekwe, *Smart Mater. Struct.* **2012**, 21, 053001.
- [14] A. E. Smith, X. Xu, C. L. McCormick, *Progr. Polym. Sci.* **2010**, 35, 45.
- [15] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Iuzinov, S. Minko, *Nature* **2010**, 9, 101.
- [16] M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interf.* **2018**, 10, 18202.
- [17] M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 890.
- [18] C. Boyer, N. A. Corrigan, K. Jung, D. Nguyen, T. K. Nguyen, N. N. Adnan, S. Oliver, S. Shanmugam, J. Yeow, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 1803.
- [19] A. G. Dumanli, T. Savin, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 6698.
- [20] H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 146.
- [21] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, *Progr. Polym. Sci.* **2010**, 35, 1325.
- [22] J. H. Lee, C. Y. Koh, J. P. Singer, S. J. Jeon, M. Maldovan, O. Stein, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 532.
- [23] F. H. Schacher, P. A. Ruper, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7898.
- [24] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 7286.
- [25] M. Stefik, S. Guldin, S. Vignolini, U. Wiesner, U. Steiner, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 5076.
- [26] P. R. Malenfant, J. Wan, S. T. Taylor, M. Manoharan, *Nat. Nanotech.* **2007**, 2, 43.
- [27] M. C. Orilall, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 520.
- [28] M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunogues, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1443.
- [29] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Soraru, *J. Am. Cer. Soc.* **2010**, 93, 1805.
- [30] G. Mera, M. Gallei, S. Bernard, E. Ionescu, *Nanomaterials* **2015**, 5, 468.
- [31] G. Mera, E. Ionescu, *Encyclopedia of Polymer Science Technology*, Wiley, Hoboken **2002**.
- [32] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Klonczynski, *J. Cer. Soc. Jap.* **2006**, 114, 425.
- [33] D. Schawaller, B. Clauß, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, 297, 502.
- [34] C. Stabler, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac, I. Gonzalo-Juan, R. Riedel, *J. Am. Cer. Soc.* **2018**, 101, 4817.
- [35] J. Zeschky, T. Höfner, C. Arnold, R. Weißmann, D. Bahloul-Hourlier, M. Scheffler, P. Greil, *Acta Mater.* **2005**, 53, 927.
- [36] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93.
- [37] R. B. Grubbs, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2017**, 50, 6979.
- [38] D. J. Keddie, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 496.
- [39] P. Boehm, M. Mondeshki, H. Frey, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 1861.
- [40] G. de la Cruz, H. Schüle, J. Losada, M. P. García-Armada, H. Frey, B. Alonso, C. M. Casado, *Europ. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 44.
- [41] T. Ganicz, W. Stańczyk, E. Białecka-Florjańczyk, I. Ślodzińska, *Polymer* **1996**, 37, 4167.
- [42] S. Hilf, P. W. Cyr, D. A. Rider, I. Manners, T. Ishida, Y. Chujo, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 950.
- [43] J. Kong, T. Schmalz, G. N. Motz, A. H. Müller, *Macromolecules* **2011**, 44, 1280.
- [44] H. Kudo, Y. Fujiwara, M. Miyasaka, T. Nishikubo, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 5746.
- [45] C. X. Liao, W. P. Weber, *Macromolecules* **1993**, 26, 563.
- [46] A. G. Marcos, T. M. Pusel, R. Thomann, T. Pakula, L. Okrasa, S. Geppert, W. Gronski, H. Frey, *Macromolecules* **2006**, 39, 971.
- [47] I. Martínez-Montero, S. Bruna, A. M. González-Vadillo, I. Cuadrado, *Macromolecules* **2014**, 47, 1301.
- [48] V. Rittscher, M. Gallei, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 5653.
- [49] L. Sacarescu, M. Simionescu, G. Sacarescu, V. Hamciuc, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125, 1284.
- [50] R. Shankar, A. Saxena, A. S. Brar, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 262.
- [51] F. Wurm, S. Hilf, H. Frey, *Chem. Europ. J.* **2009**, 15, 9068.
- [52] F. Wurm, H. Schüle, H. Frey, *Macromolecules* **2008**, 41, 9602.
- [53] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays, *Progr. Polym. Sci.* **2006**, 31, 1068.



- [54] N. Hadjichristidis, S. Pispas, H. Iatrou, M. Pitsikalis, *Curr. Org. Chem.* **2002**, 6, 155.
- [55] D. Dukes, Y. Li, S. Lewis, B. Benicewicz, L. Schadler, S. K. Kumar, *Macromolecules* **2010**, 43, 1564.
- [56] D. Neugebauer, *Polymer* **2015**, 72, 413.
- [57] D. J. Siegwart, J. K. Oh, K. Matyjaszewski, *Progr. Polym. Sci.* **2012**, 37, 18.
- [58] G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, 2, 287.
- [59] N. Hadjichristidis, M. Xenidou, H. Iatrou, M. Pitsikalis, Y. Poulos, A. Avgeropoulos, S. Sioula, S. Paraskeva, G. Velis, D. J. Lohse, *Macromolecules* **2000**, 33, 2424.
- [60] C. Fernyhough, R. Young, D. Poche, A. Degroot, F. Bosscher, *Macromolecules* **2001**, 34, 7034.
- [61] H. Zhang, C. Qu, J. He, *Polymer* **2015**, 64, 240.
- [62] T. Hayakawa, M. Seino, R. Goseki, T. Hirai, R. Kikuchi, M.-A. Kakimoto, M. Tokita, H. Yokoyama, S. Horiuchi, *Polymer* **2006**, 38, 567.
- [63] M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, 219, 1700187.
- [64] C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 3415.
- [65] S. Lee, H. Lee, T. Chang, A. Hirao, *Macromolecules* **2017**, 50, 2768.
- [66] S. G. Jang, B. J. Kim, C. J. Hawker, E. J. Kramer, *Macromolecules* **2011**, 44, 9366.
- [67] S. G. Jang, A. Khan, M. D. Dimitriou, B. J. Kim, N. A. Lynd, E. J. Kramer, C. J. Hawker, *Soft Matter* **2011**, 7, 6255.
- [68] J. I. Brandrup, E. A. Edmund, H. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons **1999**.
- [69] A. K. Khandpur, S. Foerster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1995**, 28, 8796.
- [70] J. Zhang, N. A. Peppas, *Macromolecules* **2000**, 33, 102.
- [71] A. Katchalsky, P. Spitnik, *J. Polym. Sci.* **1947**, 2, 432.
- [72] D. A. Mortimer, *Polymer Intern.* **1991**, 25, 29.

7.3 Multifunktionale Blockcopolymere als *Drug-Delivery* Systeme

Im bisherigen Verlauf dieses Kapitels wurde das immense Potential der anionischen Polymerisation zum Aufbau maßgeschneiderter funktionaler Polymerarchitekturen sowie zur Synthese ultrahochmolekularer Blockcopolymere aufgezeigt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, wie man in der Natur vorkommende winkelabhängige und winkelunabhängige Strukturfarben mittels Blockcopolymer-basierter photonischer Materialien generieren kann. Solch bio-inspirierte Strategien findet man allerdings nicht nur bei der Herstellung von photonischen Materialien, sondern auch bei der Verwendung von *Drug-Delivery*-Systemen. So orientiert man sich bei der gezielten Wirkstofffreisetzung an im Körper ablaufenden biologischen Prozessen, bei denen die verschiedensten Stoffe durch den Organismus transportiert werden und durch äußere Reize gezielt an bestimmten Orten lokal freigesetzt werden.

In diesem Abschnitt wird dieses in der Natur fest verankerte Prinzip aufgegriffen und die gezielte Freisetzung eines Ruthenium(II) Polypyridyl Komplexes, welcher als Photosensibilisator in der Antitumorthherapie eingesetzt wird, beschrieben. Hierzu wird ein Blockcopolymer bestehend aus Poly-(*N,N'*-dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) und einem statistischen Copolymer (PDMAEMA-*co*-PMMA) als zweites Blocksegment bezüglich seiner Zusammensetzung so *designt*, dass es unter physiologischen Bedingungen aufgrund seines amphiphilen Charakters Mizellen in wässrigen Medien ausbildet. Der erfolgreiche Einschluss des Ruthenium(II) Komplexes in die Blockcopolymer-basierten Mizellen konnte hierbei mittels TEM Untersuchungen nachgewiesen werden. Des Weiteren wurde anschließend die gezielte Freisetzung des Komplexes aus den Blockcopolymer Mizellen nach der Einwirkung verschiedener äußerer Reize näher untersucht. Hierzu konnte anhand temperaturabhängiger dynamischer Lichtstreuungsmessungen und Atomabsorptionsspektroskopie das Freisetzungsprofil des Komplexes aus den PDMAEMA-*b*-(PDMAEMA-*co*-PMMA) Mizellen nach der Behandlung mit Ultraschall, einer Änderung im pH-Wert oder der Temperatur bestimmt werden. Somit konnte die *Stimuli-responsive* Freisetzung des Photosensibilisators aus multifunktionalen Blockcopolymer-basierten Mizellen nachgewiesen werden.

Der nachfolgende Artikel wurde bereits unter dem Titel „Multi-stimuli responsive block copolymers as a smart release platform for a polypyridyl ruthenium complex“ in *Polymer Chemistry*, **2017**, 8, 890-900 veröffentlicht und mit Genehmigung von *The Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2017) übernommen.



Cite this: *Polym. Chem.*, 2017, **8**, 890

Multi-stimuli responsive block copolymers as a smart release platform for a polypyridyl ruthenium complex†

Michael Appold,^a Cristina Mari,^b Christina Lederle,^c Johannes Elbert,^{†a}
Claudia Schmidt,^d Ingo Ott,^d Bernd Stühn,^c Gilles Gasser^{*e} and Markus Gallei^{*a}

A variety of applications of amphiphilic block copolymers result from the control of their self-assembled structures. Herein, the synthesis and structure formation of block copolymers (BCPs) consisting of poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA) as one segment and poly(methyl methacrylate) (PMMA) or a statistical copolymer (PDMAEMA-*co*-PMMA) as a second segment, is described. The BCPs provide molar masses between 8.9 kg mol⁻¹ and 35.6 kg mol⁻¹ with low polydispersity index values, $\bar{D} = 1.05$ –1.13. BCPs are synthesized via sequential anionic polymerization strategies while structure formation in water is investigated by dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM). The PDMAEMA-containing micelles in water are loaded with a Ru(II) polypyridyl complex, *i.e.* [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ (bipy = 2,2'-bipyridine; dppz = dipyrrophenazine), which was previously shown to act as a potential photosensitizer in photodynamic therapy (PDT). Successful loading of the BCP micelles is evidenced by TEM measurements after dialysis in water. Stimulus-responsive release of the Ru(II) complex from the BCP micelles is shown using ultrasound, change of pH or temperature as external triggers. The quantification and release profiles for the Ru(II) complex are obtained by atomic absorption spectrometry (AAS). As a result, PDMAEMA-*b*-PMMA is not capable of releasing the Ru(II) complex in a controlled manner after application of, for instance, ultrasound or temperature change as external triggers due to the shielding (stealth effect) of the BCP. On the contrary, micelles made of BCPs featuring PDMAEMA and PDMAEMA-*co*-PMMA segments reveal excellent Ru(II) complex release profiles due to the tailored molecular composition of the underlying block segments as evidenced by temperature-dependent DLS and AAS measurements. Thus, these smart PDMAEMA-containing BCPs pave the way to a variety of applications for selective triggered release of small molecules.

Received 20th November 2016,

Accepted 19th December 2016

DOI: 10.1039/c6py02026g

rsc.li/polymers

Introduction

In the last decade stimuli-responsive polymers have proven their utility for a range of important applications.^{1–3} These types of polymers can be designed to feature certain chemical functionalities, which can be changed by invasive or non-invasive external triggers. They are capable of changing their conformation, solubility, or even of breaking or forming covalent bonds upon, for instance, a change of temperature or pH value, light irradiation, electrochemical stimuli or the presence of an electrical field, or combinations thereof.^{4–11} Polymer-based nanocontainers filled with payloads are promising systems for selective and gated transport in the fields of, *e.g.*, biomedicine,^{12–14} or anticorrosion.^{15,16} The preparation of block copolymers (BCPs), *i.e.*, polymers consisting of two or more homogeneous polymer fragments that are covalently connected, feature the intrinsic capability for microphase separation yielding fascinating structures in the bulk state or

^aErnst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, D-64287 Darmstadt, Germany. E-mail: M.Gallei@mc.tu-darmstadt.de

^bDepartment of Chemistry, University of Zurich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zurich, Switzerland

^cInstitute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstraße 8, D-64289 Darmstadt, Germany

^dInstitute of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, Technische Universität Braunschweig, Beethovenstr. 55, D-38160, Germany

^eChimie ParisTech, PSL Research University, Laboratory for Inorganic Chemical Biology, F-75005 Paris, France. E-mail: gilles.gasser@chimie-paristech.fr

† Electronic supplementary information (ESI) available: Data on additional SEC, DSC, NMR, turbidimetry measurements, TEM, DLS, release mechanism, and conditions for release studies. See DOI: 10.1039/c6py02026g

* Present address: Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 02139, USA.

in selective solvents. Encapsulation of molecules and oligomers has already been carried out in BCP micelles, vesicles or BCP capsules featuring even more complex substructures.^{17–20} For instance, multicompartment micelles were successfully prepared from triblock terpolymers and their fascinating self-assembled structures were studied in different media.^{21–24} Furthermore, in our first attempts, the selective release of two different payloads out of such complex BCP micelles featuring different compartments has been studied.²⁵ Amongst all potential external triggers for selective release of payloads, thermal and pH value changes have been intensively investigated owing to their important role in physiological environments. Within the field of stimuli-responsive polymers, poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA) is one major player due to its capability for rapid conformational changes during the change of temperature, pH (or the presence of CO₂), and ionic strength.^{26–28} As another external trigger ultrasound is reported to be a potential stimulus for drug release from polymer micelles.²⁹ The release can occur by diffusion of the payload or by degradation triggered by ultrasound. For example, the release of doxorubicin from Pluronic micelles could be achieved by insonation with low frequency ultrasound as reported by Hussein *et al.*³⁰ or Marin *et al.*³¹

Like other cationic polymers, PDMAEMA is reported to be slightly cytotoxic and changes regarding the molecular architecture (for example copolymers with hydrophobic or hydrophilic monomers, branched system, chain ends) as well as the overall molar mass can significantly influence the cytotoxicity.^{32–35} Moreover, it is reported that the masking effects of PDMAEMA complexes play a crucial role in the cytotoxicity.³⁴ To the best of our knowledge, the use of PDMAEMA as a multi-stimuli responsive polymer (and BCP thereof) has not been reported for the selective release of photodynamic therapy (PDT) photosensitizers. PDT is a medical method used to treat certain types of cancer and other skin conditions.^{36,37} A photodynamic effect is achieved due to the synergistic action of light, molecular oxygen normally present in tissues (³O₂) and a photosensitizer. In detail, the first step is usually the intravenous administration of the photosensitizer to the patient. After 1–3 days, when the photosensitizer has localized in cancer cells, the photosensitizer is excited by light irradiation. The photosensitizer reaches its excited state, which has a triplet character. The excited photosensitizer can then interact with ³O₂. Upon energy transfer from the excited state of the photosensitizer to the ground state of ³O₂, a very reactive singlet oxygen species (¹O₂) is formed. This toxic form of oxygen is able to rapidly interact and damage the surrounding biological substrates, inducing a biological cascade of events that will eventually lead to cell death. PDT has a very localized toxic effect since ¹O₂ is produced just at the site of light irradiation. Moreover, since its lifetime is very short in a biological environment (40 ns), ¹O₂ will exert its toxic activity just in the proximity of its site of generation.³⁸ The temporally and spatially defined formation of these toxic species is responsible for the low side effects of PDT compared to those that cancer patients have to usually go through during chemo-

therapeutic treatment. The characteristics of the photosensitizer are of crucial importance for the medical outcomes. Nowadays, most of the clinically approved photosensitizers have a tetrapyrrolic structure (*i.e.* porphyrins, chlorins).^{39,40} This class of molecules is known for their very high ¹O₂ production, long wavelength excitation and high cancer tissue accumulation. However, some drawbacks associated with these systems (*i.e.* non-trivial synthesis and purification, scarce water solubility, systemic accumulation) highlight the importance for the development of alternative photosensitizers. A great effort has been made in the last few decades to develop novel photosensitizers with a non-porphyrin based structure. Among the different types of compounds investigated, Ru(II) polypyridyl complexes were found to be extremely promising.^{37,41–45} Encouragingly, such a complex will soon enter into clinical trials as a photosensitizer for the treatment of non-muscle invasive bladder cancer.⁴⁶ At our end, we have focused our attention, over the past few years, in the application of metal complexes as photosensitizers in PDT for the treatment of cancer^{47–49} and bacterial infections (aPDT)⁵⁰ as well as in photoactivated chemotherapy (PACT).^{51,52} In particular, some Ru(II) polypyridyl complexes showed very promising results with, among others, an efficient cellular uptake and very high phototoxic indexes (PI, the ratio of dark toxicity over phototoxicity).³⁷ Another important drawback of the tetrapyrrolic compounds used as PDT photosensitizers is related to their poor bioavailability. Porphyrins and porphyrin molecules are generally characterized by low water solubility and high lipophilicity, generating problems with regard to medicinal/biological applications. To overcome these issues, the use of delivery systems was envisaged to improve the pharmacokinetic properties of the photosensitizers. As mentioned above for other payloads, a wide variety of carriers for photosensitizers have been applied, ranging from liposomes to micelles or organic or inorganic nanoparticles or polymers.^{53,54} As an example, FOSLIP®, a water-soluble liposomal formulation of the photosensitizer FOSCAN® (*(m*-tetra(hydroxyphenyl) chlorin), a PDT photosensitizer approved in Europe) currently in preclinical tests, displayed rapid biodistribution and clearance from the bloodstream, together with selective tumor accumulation and reduced side effects.^{54–56} Worth mentioning, although not related to cancer therapy, is the case of Vysudine®, in which the photosensitizer verteporfin is formulated as a green liposome powder. It was approved by the FDA as a photosensitizer for the treatment of age-related macular degeneration in 2000 and for the treatment of pathological myopia in 2001.⁵⁴ Of note, Lemerrier *et al.* reported the encapsulation of two Ru(II)-based photosensitizers in poly(*D,L*-lactide-*co*-glycolide) nanoparticles. The free complexes were characterized by very high dark toxicity, which was strongly reduced upon encapsulation.⁵⁷

Herein, we present the encapsulation of a Ru(II) polypyridyl complex, *i.e.*, [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ (bipy = 2,2'-bipyridine; dppz = dipyrrophenazine), which was previously shown to be a promising PDT photosensitizer by some of us.⁴⁷ PDMAEMA-based block copolymers with either

poly(methyl methacrylate) (PMMA) or a statistical copolymer (PMMA-*co*-PDMAEMA) as a second block segment were prepared by sequential anionic polymerization strategies. The thermo-responsiveness of PDMAEMA-containing block copolymer (BCP) micelles was investigated in detail by temperature-dependent dynamic light scattering (DLS) measurements in water. The micelles were loaded with the Ru(II) polypyridyl complex and the release was triggered by ultrasound, pH and temperature variations. The Ru(II) complex-loaded and empty BCP micelles were characterized with respect to structure formation by transmission electron microscopy (TEM) and DLS, while the release profiles were obtained after dialysis *via* atomic absorption spectrometry (AAS).

Results and discussion

Polymer synthesis and characterization

For encapsulation of [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂, block copolymers consisting of PMMA and poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA) were investigated. The stimuli-responsive block copolymers PMMA-*b*-PDMAEMA **4** were synthesized *via* anionic polymerization in THF with diphenylhexyllithium (DPHLi) as an initiator – prepared by the nucleophilic addition of *n*-butyl lithium to 1,1-diphenylethylene (DPE) – at low temperatures (see the Experimental section). The synthesis is depicted in Fig. 1 (top).

The corresponding PMMA-*b*-PDMAEMA BCPs **4** were analyzed by size exclusion chromatography (SEC) in dimethylformamide (DMF) and ¹H NMR spectroscopy. Exemplarily, the results on the sequential anionic polymerization of DMAEMA

and MMA for the preparation of PMMA₅₄-*b*-PDMAEMA₉₅ are given. In Fig. 2, the molar mass distribution of the PMMA macro precursor (black) and the corresponding PMMA-*b*-PDMAEMA is shown, evidencing the successful BCP formation without significant termination of the PMMA anionic macro initiator. Additionally, the corresponding ¹H NMR spectrum for the final BCP with signal assignments is given in Fig. 2 (bottom).

All obtained data for the PMMA homopolymers and block copolymers – with PDMAEMA or PDMAEMA-*co*-PMMA as a second block segment – investigated in this study comprising *M_n*, *M_w*, and *D* are compiled in Table 1.

As described in the ensuing sections, structure formation in water as well as capability for the stimuli-responsive release of payloads were initially carried out with PMMA-*b*-PDMAEMA BCPs. Based on these results, the usability of PDMAEMA BCPs having a PDMAEMA-*co*-PMMA segment was taken into account. For this purpose, the mixtures of MMA and DMAEMA were used prior to the formation of the PDMAEMA block to yield polymer **6** (see the Experimental section and Fig. 1). An exemplary molar mass distribution of (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂ is given as Fig. S1 in the ESI,[†] while the corresponding ¹H NMR spectrum is given as Fig. S2.[†] Data on SEC and ¹H NMR spectroscopy proved the

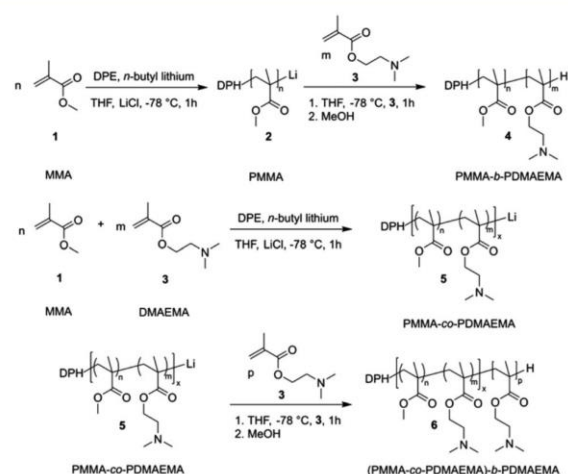


Fig. 1 Top: Anionic block copolymerization of methyl methacrylate **1** (MMA) and *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate **3** (DMAEMA) in THF in the presence of LiCl at low temperature to yield PMMA-*b*-PDMAEMA **4**. Bottom: MMA and DMAEMA were copolymerized by means of anionic polymerization followed by the addition of DMAEMA to generate the corresponding PMMA-*co*-PDMAEMA-*b*-PDMAEMA **6**.

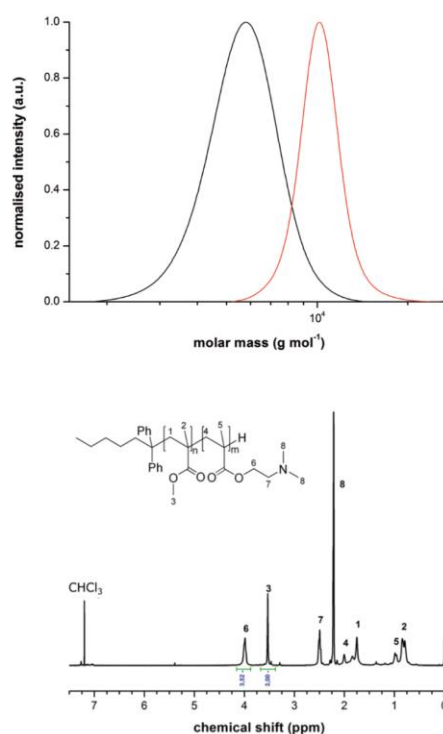


Fig. 2 Molar mass distributions (top) obtained by SEC measurements vs. PMMA standards in DMF obtained for the PMMA₅₄ precursor (black line) and PMMA₅₄-*b*-PDMAEMA₉₅ (red line). The ¹H NMR spectrum of PMMA₅₄-*b*-PDMAEMA₉₅ in CDCl₃ (bottom).

Table 1 Characterization data on homopolymers and block copolymers investigated in this study

Polymer	M_n^a (kg mol ⁻¹)	M_w^a (kg mol ⁻¹)	D
PMMA ₆₃ ^a	6.3	6.4	1.02
PMMA ₆₃ - <i>b</i> -PDMAEMA ₂₅ ^a	8.5	8.9	1.15
PMMA ₅₄ ^a	5.4	5.8	1.08
PMMA ₅₄ - <i>b</i> -PDMAEMA ₉₅ ^a	10.0	10.4	1.03
PMMA ₁₉ - <i>co</i> -PDMAEMA ₂₂ ^b	5.4	6.0	1.11
(PMMA ₁₉ - <i>co</i> -PDMAEMA ₂₂)- <i>b</i> -PDMAEMA ₁₉₁ ^b	31.8	35.8	1.13
PMMA ₁₃ - <i>co</i> -PDMAEMA ₂₂ ^b	4.7	5.3	1.11
(PMMA ₁₃ - <i>co</i> -PDMAEMA ₂₂)- <i>b</i> -PDMAEMA ₁₃₂ ^b	26.9	29.6	1.10

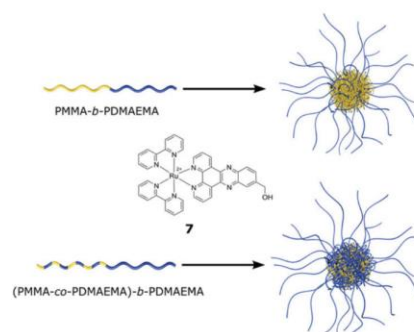
^a Molecular weight determined by SEC in kg mol⁻¹ (PMMA standards, DMF). ^b Molecular weight in kg mol⁻¹ determined by SEC in DMF and the relative composition for PDMAEMA and PMMA determined by ¹H NMR spectroscopy in CDCl₃.

successful synthesis of the PDMAEMA-containing BCP (see also Table 1), which will be investigated in the following sections. Additionally, thermal phase behavior of the BCPs was investigated by DSC measurements revealing glass transition temperatures of approx. 30 °C and 90–100 °C which could be assigned to PDMAEMA or PDMAEMA-*co*-PMMA segments, respectively.^{58,59} All data on SEC, NMR spectroscopy and DSC measurements for the investigated BCPs and BCPs with a statistical segment are given in the ESI as Fig. S3–S10.†

As the thermo-responsiveness of the PDMAEMA-containing segment was of major interest, the ratio of MMA and DMAEMA was varied in order to tailor the LCSTs. For this purpose, the weight content of MMA was varied from 4.5 wt%, over 17 wt% to 26.9 wt% and UV-Vis spectroscopy measurements were carried out to determine the LCST (Fig. S11†). As can be concluded from these experiments, the LCST for the statistical PDMAEMA-*co*-PMMA could be tailored in the range of 17 °C to approximately 35 °C. A rough trend for the relationship of the LCST with the increasing MMA content is given as Fig. S12 in the ESI.† All data on glass transition temperatures and LCSTs for the investigated BCPs in this study are compiled in Table S1 of the ESI.†

Structure formation of PDMAEMA-containing block copolymers in water

Before the stimulus-induced release of a PDT agent payload is studied in more detail, structure formation of the PDMAEMA-based diblock copolymers in a block-selective solvent for PDMAEMA, *i.e.* water, was investigated. In general, due to their amphiphilic nature, the BCPs are capable of self-assembling into micelles in aqueous solution.^{60–62} We investigated the micellization in the presence or absence of [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ complex 7 as depicted in Scheme 1 and as described in the Experimental section. In brief, BCPs (and complex 7) were diluted in a small amount of acetone followed by dropwise addition of water (Milli-Q) and dialysis. In Fig. S13,† a photograph of the BCP micelles in water is



Scheme 1 Simplified illustration of BCP micelle formation for PMMA-*b*-PDMAEMA and (PMMA-*co*-PDMAEMA)-*b*-PDMAEMA BCPs in water. The micelles were directly compared by using TEM measurements in the presence of [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ complex 7 (see the text).

given. In the case of BCP micelles loaded with [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ complex 7, a slightly yellow to orange color could be observed after dialysis, while in the case of the unloaded micelles, no turbidity or color was observed. This was a first hint that entrapment of Ru(II) complex 7 was successful.

In order to confirm these findings, comparative TEM measurements of the empty BCP micelles, which were formed by the polymer (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂, and BCP micelles loaded with Ru(II) complex 7 were carried out (Fig. 3). For TEM measurements, one drop of the resulting micellar solution was deposited on a carbon-coated copper grid, and the solvent was removed *in vacuo*. Interestingly, the empty BCP micelles could not be observed during TEM measurements, potentially due to the weak electron contrast of the micelles compared to the carbon background of the coated TEM copper grids. However, after staining with iodine the empty micelles of the statistical block copolymer (PMMA₁₃-*co*-

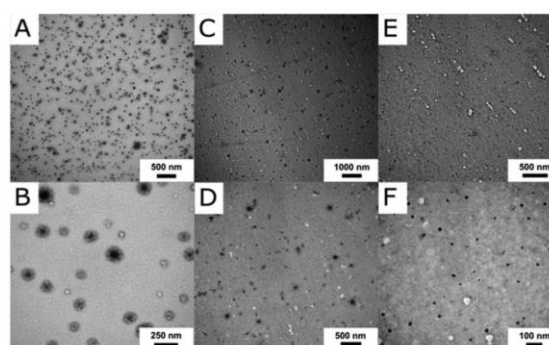


Fig. 3 TEM images of Ru(II) complex 7 loaded BCP micelles PMMA₅₄-*b*-PDMAEMA₉₅ (A and B), (PMMA₁₉-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₉₁ (C and D) and (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂ (E and F) obtained after dialysis, drop-casting on carbon-coated copper grids and without staining.

PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂, which will be important for the thorough DLS measurements in the ensuing section, could be observed using TEM (Fig. S14†). The average diameter of the stained spherical micelles was determined to be 8–9 nm. Compared to this, the corresponding TEM images for the loaded micelles of PMMA₅₄-*b*-PDMAEMA₉₅ (Fig. 3A and B) and both BCPs featuring a statistical PDMAEMA-*co*-PMMA as the second block segment, *i.e.*, (PMMA₁₉-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₉₁ (Fig. 3C and D) and (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂ (Fig. 3E and F) are shown. In this case, for the loaded BCP micelles, no further treatment was necessary to increase the contrast due to the high electron density of Ru(II) complex 7.

The TEM images for PMMA₅₄-*b*-PDMAEMA₉₅ clearly revealed a core-shell structure for the BCP micelles. The dark appearing core was attributed to the presence of Ru(II) complex 7 (Fig. 3A and B). Compared to this, both BCPs with a statistical PDMAEMA-*co*-PMMA segment did not feature an observable core-shell structure and homogeneous micelles could be observed (Fig. 3C–F). Summarizing the results of TEM measurements on the loaded BCP micelles, the herein investigated PDMAEMA-containing BCPs are capable of encapsulating the photosensitizer in the interior of the micellar structure in an aqueous environment. Before we turn to the Ru(II) complex 7 release, temperature-dependent dynamic light scattering (DLS) experiments are performed and discussed below.

Thermoresponsive behaviour of BCP micelles by dynamic light scattering (DLS) measurements

The temperature-responsiveness of the BCP micelles in water was followed using temperature-dependent dynamic light scattering (DLS) measurements. It is worth mentioning that the focus was on investigating the polymer (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂ as the model system, which has the highest ratio of PDMAEMA in the statistical block segment (as compared for all polymers in Table S2†) in this study. As will be described in the ensuing section, the polymer PMMA₅₄-*b*-PDMAEMA₉₅ was not able to release a significant amount of Ru(II) complex 7 after 90 min of ultrasound, while (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂ featured a reasonable leakage of the Ru(II) complex already at room temperature. Compared to this, the polymer (PMMA₁₉-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₉₁ having a lower ratio of PDMAEMA in the statistical block segment (as compared for all polymers in Table S2†) featured the best properties with respect to the payload release applying external triggers, *i.e.*, by applying ultrasound, changing the pH value and temperature variation. We started studying the thermo-responsive behaviour of (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂ in more detail in order to clarify the leakage occurring already at room temperature. All detailed measurement conditions for the DLS experiments are given in Table S3 of the ESI.† Fig. 4 illustrates two examples of the measured intensity autocorrelation functions for the micelles at 20 °C and 6 °C. Note that the decay of the correlation functions shows clearly two steps. The faster process corresponds to the translation dynamics of uniform micelles formed from

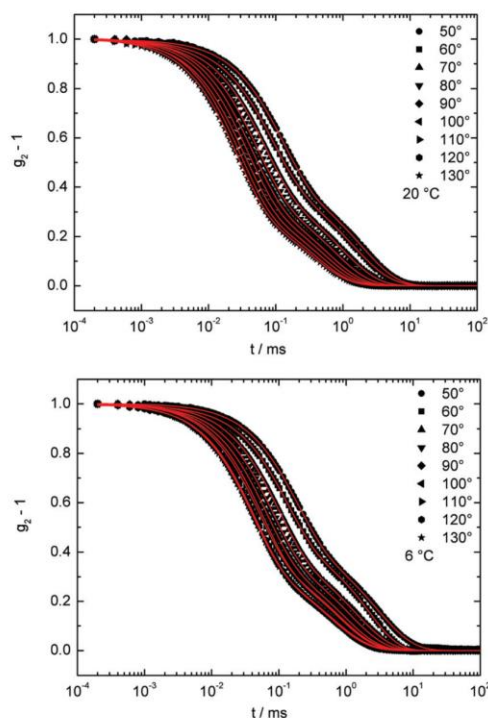


Fig. 4 Intensity autocorrelation functions for BCP micelles formed from (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂ in water at 2θ: 50°–130°, measured at 20 °C (top) and 6 °C (bottom). The solid lines represent a fit using a squared sum of two exponential decays.

(PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂ chains in water, while the slower process belongs to the dynamics of some micellar aggregates. For a direct comparison, the drop-cast and dried micelles were investigated by TEM as already described in the section above (Fig. S13†). From the TEM images it was concluded that the spherical micelles featured an average diameter of approximately 8–9 nm. For DLS measurements, both processes are well separated on the time scale and it is therefore possible to analyse these two dynamics in detail. To analyse the temperature-responsiveness of the hydrodynamic radii of the micelles it is necessary to calculate the correlation time τ for every process.

The intensity autocorrelation functions can be described by a squared sum of two exponential decays (see Fig. 4):

$$g_2 - 1 = (A_1 \exp(-(t/\tau_1)^{\beta_1}) + A_2 \exp(-(t/\tau_2)^{\beta_2}))^2.$$

A_1 and A_2 describe the amplitudes of the processes, with $A_1 + A_2 = 1$, τ_1 and τ_2 are the correlation times and β_1 and β_2 are stretching parameters. These parameters correspond to the polydispersity of the micelles and aggregates. For example if β is equal to 1, the micelles are ideally monodisperse. This is the case for the faster process which can be assigned to the uniform (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂ micelles.

Compared to this, the micellar aggregates have a stretching parameter $0.7 < \beta < 0.85$ independent of T . The correlation time τ is related to the translational diffusion coefficient D by $D = 1/(\langle \tau \rangle q^2)$. The scattering vector q can be calculated by $q = 4\pi n \sin(\theta)/\lambda$. In our case n is the refractive index of water and 2θ is the scattering angle. The averaged correlation time is $\langle \tau \rangle = \tau/\beta \times \Gamma(1/\beta)$, while Γ is the gamma function.

The expected linear variation of $1/\langle \tau \rangle$ with q^2 was nicely fulfilled by our data (Fig. 5 and S15†), for both motions and at every measured temperature. By using the Stokes–Einstein relation, a hydrodynamic radius $R_h = k_B T / 6\eta\pi D$ can be calculated, with k_B , T , and η as the Boltzmann constant, the absolute temperature, and the solvent viscosity at the used temperature, respectively. Note that the hydrodynamic radius of the uniform PDMAEMA-containing micelles is a factor 30 smaller than that of the aggregates at 20 °C (Fig. 5 and S14†).

To investigate the temperature-responsiveness of the BCP micelles formed from (PMMA₁₃-co-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂, the temperature was varied between 50 °C and 6 °C. Fig. S16† shows the behaviour of the inverse relaxation times scaled with the temperature dependent viscosity of the water⁶³ and the temperature versus the squared scattering vector for different temperatures. The hydrodynamic radius of the aggregates at 40 °C was approximately 117 ± 40 nm (Fig. S15,† left). Compared to this, the uniform spherical micelles revealed a value of R_h of 4 ± 0.1 nm. When the solution was cooled down to 20 °C, the hydrodynamic radius, R_h , continuously increased by 10%. For temperatures below 20 °C and above 10 °C the radius was nearly constant and ~18% larger than before at 40 °C. At 6 °C the radius of the aggregates shrank again (Fig. S5†). Although this repeated shrinkage of the aggregates could not be fully interpreted yet, for the proposed release studies the presence of a significant increase of the uniform micelles while decreasing the temperature below 30–35 °C is of utmost importance. It is noteworthy that for temperatures above 40 °C, the radius of the micelles increased dramatically and the polymers precipitated. Almost the same temperature-

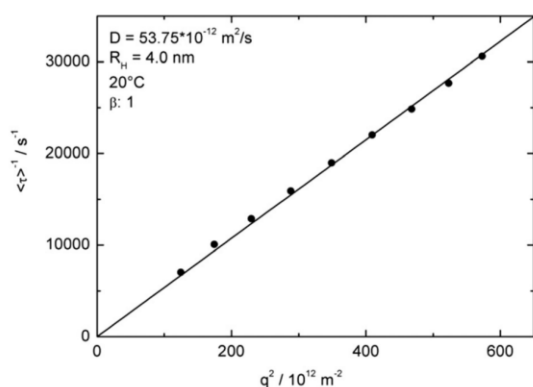


Fig. 5 q^2 dependence of inverse relaxation times to determine the diffusion coefficient and the resulting hydrodynamic radii for the fast process of the uniform micelle motions measured at 20 °C.

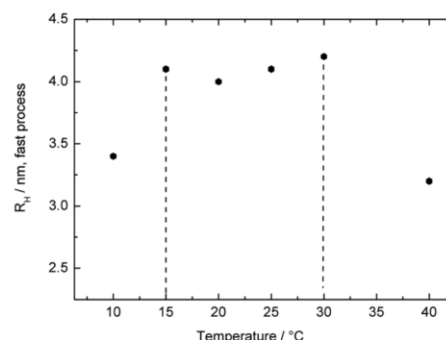


Fig. 6 Temperature dependence of the hydrodynamic radii of the BCP micelles in water for the polymer (PMMA₁₃-co-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂.

responsiveness of the micelles was found for the micellar aggregates. The chain radius grew by a factor of approximately 30%, when cooling the temperature from 40 °C to 30 °C. After that growth, the radius was constant until 15 °C and shrank again at lower temperatures. Fig. 6 shows and summarizes the temperature behaviour of the hydrodynamic radii for the fast process (BCP micelles) while the thermo-responsiveness of the aggregates is given as Fig. S17.† The observed temperature variation of the hydrodynamic radii was fully reversible.

As a summary of the DLS results, it can be concluded from Fig. 6 and S16† that the BCP aggregates as well as the uniform BCP micelles grow and shrink as a function of temperature. At temperatures above 20 °C there is a change in the solubility of polymers in water because it is above the first lower critical solution temperature. Between 20 °C and 10 °C it is a homogeneous solution and the polymer chains and the micelles are capable of swelling in water. This proves the suitability of the BCP micelle for further investigation as a thermo-responsive release platform, which will be described in the ensuing section.

Stimuli-responsive release of the Ru(II) complex by external triggers

The stimuli-induced release of [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ was determined by atomic absorption spectrometry (AAS) for the purified micelles (see the Instrumentation section for detailed sample treatment). The micelles were loaded with the Ru(II) complex as already described above. Importantly, dialysis of the loaded micelles was carried out using the dialysis membranes Spectra/Por® Biotech CE. In our first attempts with other dialysis membranes, there was an observable color change of the dialysis tube due to the interaction of the released Ru(II) complex with the membrane material. Three different external triggers were applied in order to study the release capabilities of the herein investigated PDMAEMA-based BCPs. In Scheme S1 of the ESI,† the simplified mechanism for releasing the encapsulated Ru(II) complex is given. In our first attempts, the BCPs PMMA-

b-PDMAEMA were used for encapsulation. As shown in Fig. 3A and B in the previous section, the incorporation could be confirmed by TEM measurements. However, it turned out that, even with using ultrasound for about 45 min, the BCP micelles did not release a detectable amount of ruthenium species (Fig. S18†). Only after a prolonged ultrasound time of 90 min, a tiny amount of Ru(II) complex was released to the aqueous environment. It has to be mentioned that the detection limit of the AAS setup was about 0.5 μ M ruthenium.

In order to study the influence on release properties, the molecular compositions of the BCPs were changed and MMA was copolymerized with DMAEMA in order to obtain (PMMA-*co*-PDMAEMA)-*b*-PDMAEMA. For simplification, we renamed (PMMA₁₉-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₉₁ to **Copo1** and (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂ to **Copo2**. As a result, **Copo2**, which has a higher content of DMAEMA moieties in the copolymer segment, already showed a significant release of the Ru(II) complex at room temperature without an external stimulus (Fig. 7A, blank test). The explanation for this behaviour is as follows: **Copo2** features a second LCST (compared to the pure PDMAEMA segment) approximately at room temperature. Therefore, a release of the Ru(II) complex

occurred already at room temperature due to the more diluted chain segments. Compared to this, **Copo1** features the second LCST at a lower temperature, *i.e.*, at room temperature the core of the BCP micelle is collapsed hindering a significant release of the Ru(II) complex. Only by further decreasing the temperature below the LCST of **Copo1**, the statistical block segment PDMAEMA-*co*-PMMA is capable of releasing the payload. While lowering the temperature down to 3 $^{\circ}$ C, lowering the pH value of the aqueous environment or by application of ultrasound, an almost full release of the encapsulated Ru(II) complex was found. The absolute values for the Ru(II) complex loading are compiled in Table S4 in the ESI† nicely reflecting the release capabilities of the herein investigated BCP micelles upon treatment with the external stimuli.

Compared to this, **Copo1** with a lower amount of DMAEMA moieties in the copolymer segment revealed much less leakage of the BCP micelle and hence a significantly reduced amount of Ru(II) complex was released (Fig. 7B). BCP micelles based on **Copo1** and after dialysis were subjected to ultrasound for 1 h. As a result, a residual amount of about 20% of the initial Ru(II) complex content was found, while about 80% could be released by ultrasound treatment. Micelles from the same batch loaded with exactly the same amount of Ru(II) complex showed an almost full release while changing the pH value to 1. Additionally, a full release of the payload could be accomplished by lowering the temperature down to 3 $^{\circ}$ C.

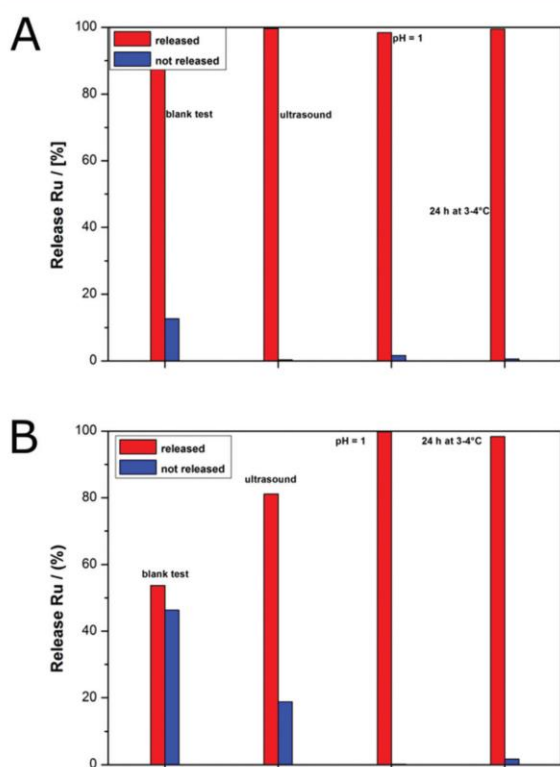


Fig. 7 Release profiles for BCP micelles loaded with Ru(II) complex 7 based on **Copo2** (A) and **Copo1** (B) by using ultrasound, pH value change or storage at 3 $^{\circ}$ C as external triggers (see the Experimental section). The amount of the released ruthenium was determined by AAS.

Conclusions

In the current work we present an efficient protocol for the preparation of poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA) based multi-stimuli responsive block copolymers (BCPs) with poly(methyl methacrylate) (PMMA) *via* anionic polymerization protocols. The block copolymers were capable of micellation in water and used for the incorporation of a Ru(II) polypyridyl complex, *i.e.*, [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂, which was previously shown to act as a potential photosensitizer in photodynamic therapy. The hydrophobic block segment was built by copolymerizing MMA with DMAEMA in order to enhance the Ru(II) complex release properties and to tailor the lower critical solution temperature (LCST) of the micelles. The thermo-responsiveness of the prepared BCP micelles and single polymer chains was investigated by temperature-dependent dynamic light scattering (DLS) experiments. These experiments revealed an increase of the hydrodynamic radii of the BCP micelles below a temperature of 25–30 $^{\circ}$ C. While loaded micelles derived from PMMA-*b*-PDMAEMA showed an excellent shielding effect upon ultrasound, *i.e.*, no ruthenium release was accomplished, a good switchability for (PMMA₁₉-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₉₁ (**Copo1**) was observed. This strong shielding effect of BCPs featuring a pure PMMA segment was attributed to the distinct core/shell structure of the loaded BCP micelles compared to more homogeneous BCP micelles as shown by TEM investigations. The latter micelles feature the capability to efficiently

release the Ru(II) complex upon ultrasound, by lowering the pH value, and by decreasing the temperature as determined and quantified by atomic absorption spectrometry (AAS) after applying external triggers and dialysis. This study will pave the way to addressable and highly functional polymer-based nano-carrier systems with unprecedented properties that are stable and can be employed in water. Potential applications are foreseen in a variety of disciplines, in particular in biomedicine and smart delivery systems.

Experimental

Reagents

All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Fisher Scientific, ABCR and used as received unless stated otherwise. Deuterated solvents were additionally purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo-transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryo-transfer. MMA and DMAEMA were first dried by stirring over calcium hydride (CaH₂), distilled, followed by drying over triethylaluminium and a second cryo-transfer prior to use. Lithium chloride (LiCl) was dissolved in a small amount of purified THF and placed into an ampule. After removing THF in a vacuum, the ampule was carefully heated out under high vacuum, refilled with nitrogen, and then stored in a glovebox. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus. The Ru(II) complex was synthesized as reported previously.⁴⁷

Instrumentation

NMR spectra were recorded with a Bruker DRX 500 NMR or with a Bruker DRX 300 spectrometer working at 500 MHz or 300 MHz (¹H NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to tetramethylsilane. SEC measurements were performed with DMF as the mobile phase (flow rate 1 mL min⁻¹) on a GRAM column set from PSS (GRAM 30, GRAM 1000, GRAM 1000) at 50 °C. Calibration was carried out using PMMA standards (from Polymer Standard Service, Mainz).

For determining the thermal properties of the polymers differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC-1 in the temperature range from 0 °C to 140 °C with a heating rate of 10 K min⁻¹. TEM experiments were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. Dynamic light scattering (DLS) experiments were carried out with a setup based on a He-Ne laser (λ = 632.8 nm) as the light source at different temperatures. Polarization of the primary beam is determined by using a Glan-Thomson prism. The scattered beam polarization is analyzed in vertical-vertical geometry. The scattered intensity

was detected with an optical fiber coupled to two avalanche photodiodes. The intensity autocorrelation functions, calculated with ALV 5000 software for both photodiodes, were measured in angular steps of 10°. All measurements were performed by using cylindrical cuvettes (Hellma) for the samples in a temperature-controlled index matching bath. The correlation time τ is related to the translational diffusion coefficient D and the scattering vector q as $D = 1/(\tau q^2)$. The expected linear variation of $1/\tau$ with q^2 is very nicely fulfilled by our data. By using the Stokes-Einstein relation, a hydrodynamic radius $R_h = k_B T / 6 \eta \pi D$ can be calculated, with k_B , T , and η as the Boltzmann constant, absolute temperature, and solvent viscosity. Dialysis experiments were performed using dialysis membranes (Spectra/Por® Biotech CE) against an excess of water (1500 mL for approx. 6 mL of Ru-loaded block copolymer micelles). After 24 hours the water is changed, which is repeated overall three times.

For ultrasound experiments, a Hielscher UP50H operating at 30 kHz and 50 W equipped with a Hielscher MS1 titanium sonotrode was used while cooling the samples. For determining the Ru content, atomic absorption spectrometry (AAS) was performed. For additional DLS and zeta potential measurements a Zetasizer Nano ZS90 equipped with a 4 mW 633 nm He-Ne laser was used.

For AAS measurements a contraAA 700 high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometer (Analytik Jena AG) was used. Pure samples of the respective complex were used for preparing the standards and calibration was done in a matrix-matched manner (meaning all samples and standards were adjusted to the same polymer concentration by dilution with distilled water if necessary). Triton-X 100 (1%, 10 μ L) as well as nitric acid (13%, 10 μ L) were added to all probes (100 μ L) as modifiers. The samples were injected (25 μ L) into coated standard graphite tubes (Analytik Jena AG) and thermally processed as previously described in more detail.⁶⁴ Ru was quantified at a wavelength of 349.90 nm.⁶⁵ The mean integrated absorbances of triplicate injections were used throughout the study.

Anionic block copolymerization of methyl methacrylate and *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate

Exemplary synthesis of (PMMA₁₉-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₉₁. In an ampule equipped with a stirring bar 13 mg LiCl (0.3 mmol, 10 eq.), 87 mg MMA (0.87 mmol, 27 eq.) and 223 mg DMAEMA (1.4 mmol, 44 eq.) are dissolved in 30 mL THF. The solution is cooled to -78 °C. The polymerization is started by quickly adding DPHLi solution, which is prepared by mixing 11.5 μ L DPE (0.06, 2 eq.) and 20 μ L *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 0.03 mmol, 1 eq.) in 1 mL THF. After 1 h, an aliquot of the solution is taken from the ampule for characterization of the PMMA-*co*-PDMAEMA segment and terminated by adding methanol. Then, 1600 mg DMAEMA (10.2 mmol, 318 eq.) is added to the active macro-anions. After 1 h of reaction time, 0.1 mL methanol is added to terminate the polymerization. The polymer solution is added to 250 mL water and stirred at 70 °C to precipitate the polymer. The polymer is

collected by filtration and dried *in vacuo*. Yield: 1.50 g (85%). The first block segment features 46 mol% MMA as determined by ^1H NMR spectroscopy.

SEC: PMMA₁₉-*co*-PDMAEMA₂₂:

$M_n = 5400 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 6000 \text{ g mol}^{-1}$; $D = 1.11$.

(PMMA₁₉-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₉₁:

$M_n = 31\,800 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 35\,800 \text{ g mol}^{-1}$; $D = 1.13$.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.90\text{--}1.05$ (m, $\text{H}_{2,5}$); 1.81–2.01 (m, $\text{H}_{1,4}$); 2.28 (m, H_8); 2.55 (m, H_7); 3.58 (m, H_3); 4.05 (m, H_6) ppm.

Exemplary synthesis of (PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂. In an ampule equipped with a stirring bar 13 mg LiCl (0.3 mmol, 10 eq.), 76 mg MMA (0.76 mmol, 24 eq.) and 239 mg DMAEMA (1.5 mmol, 47 eq.) are dissolved in 30 mL THF. The solution is cooled to -78°C . The polymerization is started by quickly adding DPHLi solution, which is prepared by mixing 11.5 μL DPE (0.06, 2 eq.) and 20 μL *n*-BuLi (1.6 M in hexane, 0.03 mmol, 1 eq.) in 1 mL THF. After 1 h of reaction time, an aliquot of the solution is taken from the ampule for characterization of the PMMA-*co*-PDMAEMA segment and terminated by adding methanol. Then, 1600 mg DMAEMA (10.2 mmol, 318 eq.) is added to the macro-anions. After 1 h of reaction time, 0.1 mL methanol is added to terminate the polymerization. The polymer solution is added to 250 mL water stirred at 70°C to precipitate the polymer. The polymer is collected by filtration and dried *in vacuo*. Yield: 1.58 g (86%).

SEC: PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂:

$M_n = 4700 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 5300 \text{ g mol}^{-1}$; $D = 1.11$.

(PMMA₁₃-*co*-PDMAEMA₂₂)-*b*-PDMAEMA₁₃₂:

$M_n = 26\,900 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w = 29\,600 \text{ g mol}^{-1}$; $D = 1.10$.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K): $\delta = 0.90\text{--}1.05$ (m, $\text{H}_{2,5}$); 1.82–1.98 (m, $\text{H}_{1,4}$); 2.28 (m, H_8); 2.56 (m, H_7); 3.58 (m, H_3); 4.05 (m, H_6) ppm.

TEM sample preparation for (PMMA-*co*-PDMAEMA)-*b*-PDMAEMA and micelle loading with [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂

The corresponding PMMA-*co*-PDMAEMA-*b*-PDMAEMA samples (50 mg) are dissolved in filtered (0.45 μm cut-off) acetone (0.5 mL) and water (5 mL, Milli-Q water) is added dropwise during constant and moderate stirring. For TEM investigations, the micellar solution is diluted with the 10-fold volume of filtered water and the solution is drop-cast on a carbon-coated copper grid, followed by drying under ambient conditions. For block copolymer micelle loading, the corresponding PMMA-*co*-PDMAEMA-*b*-PDMAEMA samples (50 mg) and [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ (5 mg) are dissolved in filtered acetone (1 mL). In the next step, water (5 mL) is added dropwise during moderate stirring. An orange and stable solution is obtained. For TEM investigations, the micellar solution is diluted with the 10-fold volume of filtered water and the resulting solution is drop-cast on a carbon-coated copper grid, followed by drying under ambient conditions.

Ruthenium release from (PDMAEMA-*co*-PMMA)-*b*-PDMAEMA micelles by external triggers

Temperature. The micellar block copolymer solution (1 mL) containing [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ is cooled at 3°C for 24 hours before dialyzing (dialysis membranes: Spectra/Por® Biotech CE) against water (300 mL) for 3 days. The aqueous phase and the volume of the dialysis membrane are evaporated and the residue is characterized by atomic absorption spectrometry (AAS).

pH variation. The micellar block copolymer solution (1 mL) containing [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ is acidified with HCl to a pH value of 1 before it is dialyzed (dialysis membranes: Spectra/Por® Biotech CE) against water (300 mL) for 3 days. The aqueous phase and the volume of the dialysis membrane are evaporated and the residue is characterized by atomic absorption spectrometry (AAS).

Ultrasound. The micellar block copolymer solution (1 mL) containing [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ is sonicated for 1 hour before dialysis (dialysis membranes: Spectra/Por® Biotech CE) against water (300 mL) for 3 days. The aqueous phase and the volume of the dialysis membrane are evaporated and the residue is characterized by atomic absorption spectrometry (AAS).

Blank samples. The micellar block copolymer solution (1 mL) containing [Ru(bipy)₂-dppz-7-hydroxymethyl][PF₆]₂ is dialyzed (dialysis membranes: Spectra/Por® Biotech CE) against water (300 mL) for 3 days. The aqueous phase and the volume of the dialysis membrane are evaporated and the residue is characterized by atomic absorption spectrometry (AAS).

Acknowledgements

The authors thank Christian Rüttiger for additional TEM images. M. G. thanks the Fonds der Chemischen Industrie (FCI) for financial support of this work. M. G. and M. A. acknowledge the German Research Foundation (DFG GA 2169/1-1). This work has been additionally supported in the frame of the LOEWE project iNAPO by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts and in the frame of the Smart Inorganic Polymer EU network (COST CM10302, SIPS). J. E. would like to thank the German Academic Exchange Service (DAAD) for a Postdoctoral fellowship. G. G. thanks the Swiss National Science Foundation (Professorships No. PP00P2_133568 and PP00P2_157545), the University of Zurich and the Stiftung für wissenschaftliche Forschung of the University of Zurich (G. G.). This work has received support under the program "Investissements d'Avenir" launched by the French Government and implemented by the ANR with the reference ANR-10-IDEX-0001-02 PSL (G. G.). C. M. thanks the Forschungskredit of the University of Zurich (Grant K-73532-01-01).

References

- M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov and S. Minko, *Nature*, 2010, **9**, 101–113.
- F. Liu and M. W. Urban, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 3–23.
- D. Roy, J. N. Cambre and B. S. Sumerlin, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 278–301.
- A. E. Smith, X. Xu and C. L. McCormick, *Prog. Polym. Sci.*, 2010, **35**, 45–93.
- F. H. Schacher, P. A. Rupar and I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 7898–7921.
- J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, C. Abetz, D. Höche, J. Hahn, A. Jung and V. Abetz, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 731–738.
- M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz and V. Abetz, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, **214**, 1037–1046.
- C. G. Schäfer, M. Gallei, J. T. Zahn, J. Engelhardt, G. P. Hellmann and M. Rehahn, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 2309–2318.
- C. G. Schäfer, C. Lederle, K. Zentel, B. Stühn and M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, **35**, 1852–1860.
- C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu and M. Gallei, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 1129–1137.
- R. H. Staff, M. Gallei, K. Landfester and D. Crespy, *Macromolecules*, 2014, **47**, 4876–4883.
- Y. Bae, S. Fukushima, A. Harada and K. Kataoka, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 4640–4643.
- R. Haag, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 278–282.
- C. de Las Heras Alarcon, S. Pennadam and C. Alexander, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 276–285.
- D. G. Shchukin and H. Möhwald, *Science*, 2013, **341**, 1458–1459.
- L. P. Lv, Y. Zhao, N. Vilbrandt, M. Gallei, A. Vimalanandan, M. Rohwerder, K. Landfester and D. Crespy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 14198–14205.
- M. Marguet, L. Edembe and S. Lecommandoux, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 1173–1176.
- Y. Zhao, L.-P. Lv, S. Jiang, K. Landfester and D. Crespy, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 4197–4205.
- X. Huang and B. Voit, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 435–443.
- R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester and D. Crespy, *ACS Nano*, 2012, **6**, 9042–9049.
- S. Kubowicz, J. F. Baussard, J. F. Lutz, A. F. Thunemann, H. von Berlepsch and A. Laschewsky, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 5262–5265.
- A. H. Gröschel, A. Walther, T. I. Löbbling, F. H. Schacher, H. Schmalz and A. H. Müller, *Nature*, 2013, **503**, 247–251.
- T. I. Löbbling, O. Borisov, J. S. Haataja, O. Ikkala, A. H. Gröschel and A. H. Müller, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 12097.
- S. Behzadi, M. Gallei, J. Elbert, M. Appold, G. Glasser, K. Landfester and D. Crespy, *Polym. Chem.*, 2016, **7**, 3434–3443.
- T. P. Lodge, A. Rasdal, Z. Li and M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17608–17609.
- F. L. Baines, N. C. Billingham and S. P. Armes, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3416–3420.
- W. Xu, A. A. Steinschulte, F. A. Plamper, V. F. Korolovych and V. V. Tsukruk, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 975–985.
- T. Thavanesan, C. Herbert and F. A. Plamper, *Langmuir*, 2014, **30**, 5609–5619.
- Y. Zhou, *Principles and Applications of Therapeutic Ultrasound in Healthcare*, CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, USA, 2016.
- G. A. Hussein, D. A. Christensen, N. Y. Rapoport and W. G. Pitta, *J. Controlled Release*, 2002, **83**, 303–305.
- A. Marin, M. Muniruzzaman and N. Rapoport, *J. Controlled Release*, 2001, **75**, 69–81.
- S. Agarwal, Y. Zhang, S. Maji and A. Greiner, *Mater. Today*, 2012, **15**, 388–393.
- U. Rungsardthong, M. Deshpande, L. Bailey, M. Vamvakaki, S. P. Armes, M. C. Garnett and S. Stolnik, *J. Controlled Release*, 2001, **73**, 359–380.
- P. V. D. Wetering, J.-Y. Cherng, H. Talsma, D. J. A. Crommelin and W. E. Hennink, *J. Controlled Release*, 1998, **53**, 145–153.
- I. Tabujew and K. Peneva, *Functionalization of Cationic Polymers for Drug Delivery Applications*, RSC Polymer Chemistry Series, 2014.
- D. E. J. G. J. Dolmans, D. Fukumura and R. K. Jain, *Nat. Rev. Cancer*, 2003, **3**, 380–387.
- C. Mari, V. Pierroz, S. Ferrari and G. Gasser, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 2660–2686.
- A. P. Castano, T. N. Demidova and M. R. Hamblin, *Photodiagn. Photodyn. Ther.*, 2004, **1**, 279–293.
- F. S. De Rosa and M. V. L. B. Bentley, *Pharm. Res.*, 2000, **17**, 1447–1455.
- T. Debele, S. Peng and H.-C. Tsai, *Int. J. Mol. Sci.*, 2015, **16**, 22094.
- J. D. Knoll and C. Turro, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **282–283**, 110–126.
- G. Shi, S. Monro, R. Hennigar, J. Colpitts, J. Fong, K. Kasimova, H. Yin, R. DeCoste, C. Spencer, L. Chamberlain, A. Mandel, L. Lilje and S. A. McFarland, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **282–283**, 127–138.
- S. Bonnet, *Comments Inorg. Chem.*, 2015, **35**, 179–213.
- B. S. Howerton, D. K. Heidary and E. C. Glazer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 8324–8327.
- G. Li, L. Sun, L. Ji and H. Chao, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 13261–13276.
- <http://www.stockhouse.com/news/press-releases/2015/01/15/thalase-identifies-lead-photo-dynamic-compound-for-human-clinical-trials>.
- C. Mari, V. Pierroz, R. Rubbiani, M. Patra, J. Hess, B. Spingler, L. Oehninger, J. Schur, I. Ott, L. Salassa, S. Ferrari and G. Gasser, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 14421–14436.
- H. Huang, B. Yu, P. Zhang, J. Huang, Y. Chen, G. Gasser, L. Ji and H. Chao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 14049–14052.

- 49 V. Pierroz, R. Rubbiani, C. Gentili, M. Patra, C. Mari, G. Gasser and S. Ferrari, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 6115–6124.
- 50 A. Frei, R. Rubbiani, S. Tubafard, O. Blacque, P. Anstaett, A. Felgenträger, T. Maisch, L. Spiccia and G. Gasser, *J. Med. Chem.*, 2014, **57**, 7280–7292.
- 51 A. Leonidova, V. Pierroz, R. Rubbiani, Y. Lan, A. G. Schmitz, A. Kaech, R. K. O. Sigel, S. Ferrari and G. Gasser, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 4044–4056.
- 52 T. Joshi, V. Pierroz, C. Mari, L. Gemperle, S. Ferrari and G. Gasser, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 2960–2963.
- 53 C. S. Jin and G. Zheng, *Lasers Surg. Med.*, 2011, **43**, 734–748.
- 54 E. Paszko, C. Ehrhardt, M. O. Senge, D. P. Kelleher and J. V. Reynolds, *Photodiagn. Photodyn. Ther.*, 2011, **8**, 14–29.
- 55 E. B. Gyenge, S. Hiestand, S. Graefe, H. Walt and C. Maake, *Photodiagn. Photodyn. Ther.*, 2011, **8**, 86–96.
- 56 J. Svensson, A. Johansson, S. Gräfe, B. Gitter, T. Trebst, N. Bendsoe, S. Andersson-Engels and K. Svanberg, *Photochem. Photobiol.*, 2007, **83**, 1211–1219.
- 57 G. Bœuf, G. V. Roullin, J. Moreau, L. Van Gulick, N. Zambrano Pineda, C. Terryn, D. Ploton, M. C. Andry, F. Chuburu, S. Dukic, M. Molinari and G. Lemerrier, *ChemPlusChem*, 2014, **79**, 171–180.
- 58 A. Arce, F. Fornasiero, O. Rodríguez, C. J. Radke and J. M. Prausnitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 103–108.
- 59 M. Gallei, R. Klein and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1844–1854.
- 60 Y. Mai and A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5969–5985.
- 61 J. Morsbach, J. Elbert, C. Rüttiger, S. Winzen, H. Frey and M. Gallei, *Macromolecules*, 2016, **49**, 3406–3414.
- 62 J. Morsbach, A. Natalello, J. Elbert, S. Winzen, A. Kroeger, H. Frey and M. Gallei, *Organometallics*, 2013, **32**, 6033–6039.
- 63 J. Kestin, M. Sokolov and W. W. Wakeham, *J. Phys. Chem.*, 1978, **7**, 941–948.
- 64 J. Skiba, C. Schmidt, P. Lippmann, P. Ensslen, H.-A. Wagenknecht, R. Czerwieniec, F. Bandl, I. Ott, T. Bernaś, B. Krawczyk, D. Szczukocki and K. Kowalski, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, DOI: 10.1002/ejic.201600281.
- 65 S. Schäfer, I. Ott, R. Gust and W. S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **2007**, 3034–3046.



8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten erstmals bio-inspirierte photonische Materialien mit winkelabhängigen sowie winkelunabhängigen Strukturfarben auf der Basis von linearen ultrahochmolekularen Blockcopolymeren hergestellt werden. Die zentrale Herausforderung der Arbeit lag hierbei zum einen im Auffinden geeigneter Reaktionsparameter für die anionische Polymerisation zur Synthese von Blockcopolymeren mit Molekulargewichten von über 10^6 g/mol. Zum anderen galt es, geeignete Strategien zur Selbstanordnung dieser Polymere zu entwickeln, um (periodische) Strukturen von mindestens 100 nm realisieren zu können.

Hierzu konnten erfolgreich ultrahochmolekulare PS-*b*-PMMA und PS-*b*-P2VP Blockcopolymere mit Literatur unbekannten Molmassen von bis zu 4.432 kg/mol über die sequenzielle anionische Polymerisation hergestellt werden. Durch die Selbstanordnung dieser Polymere in blockselektiven Lösungsmitteln konnten Mizellen mit hydrodynamischen Durchmessern im Bereich von 300-1.143 nm generiert werden. In einem optimalen Konzentrationsbereich konnte die kolloidale Kristallisation zu photonischen Kristallen, die winkelabhängige Strukturfarben aufweisen, eindrucklich demonstriert werden. In diesem Zusammenhang gelang es, durch einfache Variation der Kettenlängen die Reflexionsfarbe der photonischen Blockcopolymer-Mizellen über den kompletten Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts gezielt einzustellen. Des Weiteren wurde durch Trocknung dieser Mizellen die kolloidale Kristallisation unterbunden und erstmals photonische Gläser mit winkelunabhängigen Strukturfarben auf der Basis von Blockcopolymer-Mizellen realisiert. Darüber hinaus konnten auf Basis von PS-*b*-PMMA Blockcopolymeren sphärische Domänen mit bisher nicht realisierbaren Größen im Bereich von 70-114 nm in der *Bulkphase* generiert werden. Aufgrund der mangelnden Ordnung weisen diese Filme winkelunabhängige Strukturfarben auf, die sich in der Anwesenheit selektiver Lösungsmittel reversibel schalten lassen, was anhand von UV/Vis-Messungen nachgewiesen werden konnte. Zukünftig gilt es, den Prozess der Selbstanordnung zu verbessern, um neben photonischen Kristallen in Lösung diese auch in der *Bulkphase* generieren zu können. Ein Ansatz hierzu ist die Vernetzung der Kerne der Blockcopolymer-Mizellen, um das Kollabieren beim Eintrocknen zu verhindern.

Eine besonders effiziente und einfache Route zur Synthese von ultrahochmolekularen Blockcopolymeren mit Molekulargewichten von bis zu 2.033 kg/mol wurde mit der statistischen anionischen Copolymerisation von Isopren und 4-Methylstyrol in einem *One-Pot* Verfahren im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Durch die wohldurchdachte Filmpräparation aus blockselektiven Lösungsmitteln konnten photonische Materialien in der *Bulkphase* mit schillernden winkelabhängigen Reflexionsfarben generiert werden. Die zugrundeliegende

lamellare Morphologie mit Periodizitäten von 183-196 nm weist hierbei eine parallele Orientierung zur Oberfläche über den gesamten Film hinweg auf. Außerdem konnten erstmalig photonische Materialien mit isotropen Strukturfarben auf der Basis von Kugelmorphologien mit einheitlichen Domänengrößen von bis zu 122 nm realisiert werden.

Des Weiteren konnte erfolgreich eine universell gültige iterative anionische *grafting-to* Polymerisationsstrategie zur Herstellung funktionaler *Graft*-Blockcopolymere etabliert werden, welche einen ersten Schritt zur Herstellung effektiv schaltbarer photonischer Materialien darstellt. Beginnend mit der sequenziellen anionischen Polymerisation von Styrol und Isopren in polaren Lösungsmitteln, gefolgt von der selektiven Hydrosilylierung der 1,2-PI-Einheiten und der anschließenden Umsetzung mit „lebenden“ funktionalen Makroanionen. Auf diese Weise konnten PS-*b*-PI Blockcopolymere erfolgreich mit Ferrocen-haltigen Polymeren, P2VP und verschiedenen Polymethacrylaten funktionalisiert werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich sowohl die Domänengeometrie als auch deren Größe durch die Pfropfdichte und die Kettenlänge gezielt einstellen lassen. Zukünftig gilt es, diese Route auf ultrahochmolekulare PS-*b*-PI Blockcopolymere zu übertragen, wofür die Problematiken bei der Synthese von hochmolekularem Polyisopren in polaren Lösungsmitteln gelöst werden müssen.

Abschließend wurde das Konzept der bio-inspirierten Materialien von der Photonik auf *Drug-Delivery*-Systeme übertragen. Hierzu konnte anhand multifunktionaler PDMAEMA-*b*-(PDMAEMA-*co*-PMMA) Blockcopolymer-Mizellen der Einschluss eines Ru(II) Polypyridyl Komplexes unter physiologischen Bedingungen gezeigt werden. Des Weiteren konnte auch die gezielte Freisetzung des Photosensibilisators, wie er in der Antitumorthherapie verwendet wird, im Zuge der Einwirkung verschiedener *Stimuli* nachgewiesen werden.

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten, dass lineare ultrahochmolekulare Blockcopolymere über die anionische Polymerisation erfolgreich synthetisiert werden konnten. Durch den Prozess der Selbstanordnung sowohl in der *Bulkphase* als auch in Lösung konnten erstmals Domänen in der Größenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichts auf der Basis linearer Blockcopolymere realisiert werden. Hierdurch konnten eindrucksvoll photonische Materialien mit isotropen und anisotropen Strukturfarben in Lösung und in der *Bulkphase* generiert werden. Zusätzlich wurde eine universell gültige Postmodifizierungsroute zur Herstellung von funktionalen *Graft*-Blockcopolymeren etabliert. Dies stellt einen ersten Schritt zur Herstellung effektiv schaltbarer photonischer Materialien für zukünftige Anwendungen in Bereichen der Sensorik, Optoelektronik oder in Dekorelementen dar. Insgesamt wurde das enorme Potential von bio-inspirierten Materialien auf der Basis von funktionalen Blockcopolymeren in Bereichen der Photonik und der gezielten Wirkstofffreisetzung dargestellt.

9 Anhang

Für folgende Publikation C. Rüttiger*, M. Appold*, H. Didzoleit, A. Elis, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, „Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers“, *Macromolecules*, **2016**, 49, 3415-3426 (*geteilte Erstautorenschaft) ist die *Supporting Information* in dieser Arbeit nicht enthalten, aber online über folgenden Link zugänglich:

https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.macromol.6b00577/suppl_file/ma6b00577_si_001.pdf

Für folgende Publikation M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Polyvinylpyridine-Grafted Block Copolymers by an Iterative All Anionic Polymerization Strategy“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2018**, 219, 1700187 ist die *Supporting Information* in dieser Arbeit nicht enthalten, aber online über folgenden Link zugänglich:

<https://onlinelibrary.wiley.com/action/downloadSupplement?doi=10.1002%2Fmacp.201700187&file=macp201700187-sup-0001-S1.pdf>

Für folgende Publikation M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, „Multi-stimuli responsive block copolymers as a smart release platform for a polypyridyl ruthenium complex“, *Polymer Chemistry*, **2017**, 8, 890-900 ist die *Supporting Information* in dieser Arbeit nicht enthalten, aber online über folgenden Link zugänglich:

<http://www.rsc.org/suppdata/c6/py/c6py02026g/c6py02026g1.pdf>

Für folgende Publikation M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, “One-Step Anionic Copolymerization Enables Formation of Linear Ultrahigh-Molecular-Weight Block Copolymer Films Featuring Vivid Structural Colors in the Bulk State”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, 10, 18202-18212 ist die *Supporting Information* in dieser Arbeit nicht enthalten, aber online über folgenden Link zugänglich:

https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acsami.8b02848/suppl_file/am8b02848_si_001.pdf

Für die Publikation M. Appold, M. Gallei, “Bio-Inspired Structural Colors based on Linear Ultra-High Molecular Weight Block Copolymers”, *ACS Applied Polymer Materials*, **2019**, 1, 239-250 ist die *Supporting Information* in dieser Arbeit nicht enthalten, aber online über folgenden Link zugänglich:

https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acsapm.8b00169/suppl_file/ap8b00169_si_001.pdf

Für folgende Publikation M. Appold, J. Bareuther, M. Gallei, “Anionic Grafting to Strategies for Functional Polymethacrylates: Convenient Preparation of Stimuli-Responsive Block Copolymer Architectures”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2019**, 1800548 ist die *Supporting Information* in dieser Arbeit nicht enthalten, aber online über folgenden Link zugänglich:

<https://onlinelibrary.wiley.com/action/downloadSupplement?doi=10.1002%2Fmacp.201800548&file=macp201800548-sup-0001-SuppMat.pdf>



I Abkürzungsverzeichnis

a	Periodizität
α	Kuhn-Segmentlänge
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
Ag	Silber
ATRP	<i>atom-transfer-radical-polymerization</i>
a_0	Fläche hydrophiler Block an der Grenzfläche
B	magnetische Flussdichte
b	Block
BCP	Blockcopolymer
bzw.	beziehungsweise
c	Lichtgeschwindigkeit
CALB	<i>Candida Antactia</i> Lipase
χ	<i>Flory-Huggins</i> -Wechselwirkungsparameter
Cl	Chlor
CMC	kritische Mizellenkonzentration (<i>critical micelle concentration</i>)
CPS	dichteste Kugelpackung
Cy	Cyclohexan
D	elektrische Flussdichte
D	Dimension
d	Länge des hydrophoben Blocks
d	Kugeldurchmesser
d	Periodizität
δ	Einfallswinkel
\bar{D}	Dispersitätsindex
ΔG_m	freie Mischungsenthalpie
ΔH_m	Mischungsenthalpie
DIS	ungeordnete Phase
DMCS	Dimethylchlorsilan

DMAEMA	<i>N,N'</i> -Dimethylaminoethylmethacrylat
DPE	1,1'-Diphenylethylen
DPHLi	1,1'-Diphenylhexyllithium
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie (<i>differential scanning calorimetry</i>)
ΔS_m	Mischungsentropie
E	elektrisches Feld
ε	Wechselwirkungsenergie
ε	Dielektrizitätskonstante
eff.	effektiv
EPR	<i>enhanced permeability and retention effect</i>
<i>et al.</i>	und andere
f	Volumenanteil
fcc	kubisch flächenzentriertes Gitter (<i>face centered cubic</i>)
Fe	Eisen
FS	1,1'-Dimethylsilaferrocenophan
G	Generation
g	<i>Graft</i>
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Magnetfeld
H	hexagonal gepackte Zylinder
H	Wasserstoff
HCOOH	Ameisensäure
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HX	Abbruchreagenz
I	Initiator
I	Isopren
[I] ₀	Konzentration Initiator
ISL	<i>intermediate segregation limit</i>
j	freie Stromdichte

k	Wellenvektor
k_b	BOLTZMANN-Konstante
k_i	Geschwindigkeitskonstante Kettenstart
k_p	Geschwindigkeitskonstante Kettenwachstum
k_t	Geschwindigkeitskonstante Kettenabbruch
k_{ij}	Geschwindigkeitskonstante Kettenübertragung
L	Lamellen
λ	Wellenlänge
LCST	<i>lower critical solution temperature</i>
Li	Lithium
LiH	Lithiumhydrid
M	Magnetisierung
M	Monomer
m	Beugungsordnung
$[M]$	Konzentration Monomer
$[M]$	Metallkomplex
μ	magnetische Permeabilität
MeOH	Methanol
MMA	Methylmethacrylat
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
N	Stickstoff
N	Anzahl periodische Schichten
N	Polymerisationsgrad
n	Brechungsindex
n	Anzahl Monomere
Na	Natrium
n -BuLi	n -Butyllithium
SNIPS	<i>self-assembly and non solvent-induced phase separation</i>

NMP	<i>nitroxide-mediated polymerization</i>
n_s	Brechungsindex Substrat
n_0	Brechungsindex umgebendes Medium
O	Sauerstoff
ω	Frequenz
ODT	<i>order-disorder-transition</i>
OH	Hydroxid
ω_m	mittlere Frequenz
P	Polarisation
p	dimensionsloser Packungs-Parameter
P^\cdot	lebende Polymerkette
PAA	Polyacrylsäure (<i>poly(acrylic acid)</i>)
PBd	Polybutadien
PBMA	Poly- <i>n</i> -butylmethacrylat
PDEGMEMA	Polydiethylenglycolmethylethermethacrylat
PDEVP	Polydiethylvinylphosphonat
PDMAEMA	Poly(<i>N,N'</i> -Dimethylaminoethylmethacrylat)
PEG	Polyethylenglycol
PEO	Polyethylenoxid
PFS	Poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophan)
ϕ	Volumenanteil
PI	Polyisopren
PiPMA	Poly- <i>iso</i> -propylmethacrylat
pK_a	Säurekonstante
PLA	Poly(D,L-lactid)
PMAA	Polymethacrylsäure
PMAPOSS	Poly(3-methacryloxypropylheptaisobutyl-T8-silsesquioxan)
PMMA	Polymethylmethacrylat
P_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
PNIPAM	Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamid)

PPO	Polypropylenoxid
PS	Polystyrol
PSBA	Polystyrolboronsäure
Pt	Platin
PtBMA	Poly- <i>tert</i> -butylmethacrylat
PVFc	Polyvinylferrocen
P_w	gewichtsmittlerer Polymerisationsgrad
P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
P4MS	Poly(4-methylstyrol)
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
Q_{1a3d}	Gyroidstruktur
Q_{1m3m}	kubisch raumzentrierte Kugeln
R	universelle Gaskonstante
R	Reflexionsvermögen
R	Rest
r	Streckenordinate
ρ	freie Ladungsdichte
RAFT	<i>reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization</i>
RedOx	Reduktion-Oxidation
REM	Rasterelektronenmikroskop
r_i	Copolymerisationsparameter
ROMP	Ringöffnungsmetathese Polymerisation (<i>ring opening metathesis polymerization</i>)
RT	Raumtemperatur
Ru	Ruthenium
S	Styrol
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung (<i>small angle X-ray scattering</i>)
SBS	Poly(styrol- <i>b</i> -butadien- <i>b</i> -styrol)
<i>s</i> -BuLi	<i>sec</i> -Butyllithium
SCC	Silber-Carben Komplex
SCFT	<i>self-consistent-field-theory</i>

SCK	vernetzte Corona
SEBS	Poly(styrol- <i>b</i> -(ethylen-co-butylen)- <i>b</i> -styrol)
SET	<i>single-electron-transfer</i>
Si	Silicium
SIS	Poly(styrol- <i>b</i> -isopren- <i>b</i> -styrol)
SSL	<i>strong segregation limit</i>
T	Temperatur
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
THF	Tetrahydrofuran
Tol.	Toluol
TPE	thermoplastisches Elastomer
UCST	<i>upper critical solution temperature</i>
UV	ultraviolett
v	Volumen
$v_{br.}$	Bruttoreaktionsgeschwindigkeit
VFc	Vinylferrocen
Vis	sichtbares Licht
WSL	<i>weak segregation limit</i>
X	Kettenüberträger
X^+	Kation
Y	Abbruchprodukt
z	Anzahl benachbarter Gitterplätze
4MS	4-Methylstyrol
∇	Nabla-Operator

II Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1:** Umsatz-Zeit Diagramm der anionischen Polymerisation von Isopren in Cyclohexan für verschiedene Polyisoprenyllithium-Konzentrationen bei 30 °C. Die durchgezogenen Linien stellen die kinetischen Auftragungen erster Ordnung dar. Diese Abbildung wurde von BYWTER und WORSFOLD^[40] mit Genehmigung von *Canadian Science Publishing* (Copyright © 1951) übernommen und bearbeitet. 10
- Abbildung 2-2:** Molekulargewichtsverteilungen nach POISSON (schwarz) und SCHULZ-FLORY (rot) für einen mittleren Polymerisationsgrad von 50.^[42] 11
- Abbildung 2-3:** Beispiele für anionisch polymerisierbare Monomere. 14
- Abbildung 2-4:** Initiatoreffizienz der Alkylolithium-Verbindungen *t*-BuLi, *s*-BuLi und *n*-BuLi am Beispiel der anionischen Polymerisation von Styrol in Cyclohexan bei 50 °C. Diese Abbildung wurde von BASKARAN *et al.*^[32] mit Genehmigung von *Elsevier* (Copyright © 2007) übernommen und bearbeitet. 17
- Abbildung 2-5:** Mögliche Mikrostrukturen, die bei der anionischen Polymerisation von Isopren gebildet werden können. Von links nach rechts sind die *cis*-1,4-, *trans*-1,4-, 1,2- und 3,4-Verknüpfung von Polyisopren gezeigt. 18
- Abbildung 2-6:** Gleichgewicht der verschiedenen Isomere während der anionischen Polymerisation von Dienen in unpolaren Lösungsmitteln.^[59] 19
- Abbildung 3-1:** Mögliche Morphologien bei der Selbstanordnung von Diblockcopolymeren in der *Bulkphase*. Mit steigendem Volumenanteil der roten Komponente werden von links nach rechts Lamellen, Gyroide, hexagonal gepackte Zylinder und Kugeln für die blaue Domäne gebildet. Die Abbildung wurde von DOLAN *et al.*^[121] mit der Genehmigung von *John Wiley and Sons, Inc.* (Copyright © 2014) übernommen und bearbeitet. 29
- Abbildung 3-2:** Eindimensionales Konzentrationsprofil der Segmente A im WSL. ϕ_A ist der Volumenanteil der Segmente A und r die Streckenkoordinate, welche senkrecht zu den Domänen A und B verläuft. In Anlehnung an die Literatur.^[114] 30
- Abbildung 3-3:** Eindimensionales Konzentrationsprofil der Segmente A im SSL. ϕ_A ist der Volumenanteil der Segmente A und r die Streckenkoordinate, welche senkrecht zu den Domänen A und B verläuft. Die Wellenlänge $2\pi/q^*$ spiegelt einen sinusförmigen Verlauf wider. In Anlehnung an die Literatur.^[114, 119] 31
- Abbildung 3-4:** Schematische Darstellung der lamellaren Morphologie eines Blockcopolymers mit den Domänen A (blau) und B (rot) sowie der Periodizität d . Nach der Theorie von HELFAND und WASSERMANN liegen die Verknüpfungspunkte (grün) in der Phasengrenzfläche. In Anlehnung an die Literatur.^[136] 32
- Abbildung 3-5:** Phasendiagramm eines symmetrischen Diblockcopolymers basierend auf der *mean-field* Theorie von MATSEN. Im Phasendiagramm sind die Grenzen der ungeordneten Phase (DIS), der lamellaren Phase (L), der Gyroidstruktur (Q_{1a3d}), der hexagonal gepackten Zylinder (H), der kubisch raumzentrierten Kugeln (Q_{1m3m}) und der dichtesten Kugelpackung (CPS) in Abhängigkeit vom Volumenbruch gegen das Produkt aus Wechselwirkungsparameter und Polymerisationsgrad gezeigt. Die Abbildung wurde von

MATSEN und Bates^[150] mit Genehmigung von *American Chemical Society* (Copyright © 1996) übernommen..... 34

Abbildung 3-6: Mögliche Strukturen, die bei der Selbstanordnung von Blockcopolymeren in selektiven Lösungsmitteln von den resultierenden Mizellen gebildet werden können. Die Abbildung wurde von SMART *et al.*^[153] mit Genehmigung von *Elsevier* (Copyright © 2008) adaptiert..... 36

Abbildung 3-7: Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) Aufnahmen und die entsprechenden schematischen Illustrationen von verschiedenen mizellaren Strukturen, welche von Polystyrol-*b*-Polyacrylsäure (PS-*b*-PAA) Blockcopolymeren gebildet werden. Die Abbildung wurde von MAI und EISENBERG^[159] mit Genehmigung von *The Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2012) adaptiert..... 36

Abbildung 4-1: Beispiele für *Stimulus-responsive* Polymere (links oben: die thermo-responsiven Polymere Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM), Poly(diethylenglycolmethylmethacrylat) (PDEGMEMA) und Poly(diethylvinylphosphonat) (PDEVP); rechts oben: die pH-responsiven Polymere Polymethacrylsäure (PMAA) und Poly(2-vinylpyridin) (P2VP); links unten: licht-responsive Strukturen; rechts unten: die redox-responsiven Polymere Polyvinylferrocen (PVFc) und Poly(dimethylsilaferrocenophan) (PFS); Mitte: die multi-responsiven Polymere Poly(dimethylaminoethylmethacrylat) (PDMAEMA) und Polyferrocene).^[50, 162-164, 170-182] 39

Abbildung 4-2: a) Schematische Darstellung der Einlagerung von SCC10 (gelb) und Silberionen (blau) in den Kern bzw. die Corona von vernetzten PAA-*b*-PS Mizellen (SCK). b) Darstellung von AgNO₃-SCK (oben), SCC10-SCK (Mitte) und AgNO₃-SCC10-SCK (unten) Mizellen. Die Abbildung wurde von HINDI *et al.*^[216] mit Genehmigung von *The Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2010) übernommen und bearbeitet. 44

Abbildung 4-3: REM Aufnahmen einer asymmetrischen PS-*b*-P4VP Membran, welche mittels des SNIPS Prozesses hergestellt wurde. Gezeigt sind Aufnahmen der Bruchkante (a) und der Oberfläche (b). Die Abbildung wurde von PEINEMANN *et al.*^[218] mit Genehmigung von *Springer Nature* (Copyright © 2007) übernommen und bearbeitet..... 45

Abbildung 4-4: Schematische Illustration eines PS-*b*-P2VP basierten photonischen Gels sowie die Schaltbarkeit der Reflexionsfarbe in Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Die Abbildung wurde von KANG *et al.*^[223] mit Genehmigung von *Springer Nature* (Copyright © 2007) übernommen..... 46

Abbildung 5-1: Fotos (unten) und REM-Aufnahmen (oben) des Prachtkäfers *Chrysocoma fulgidissima* (a), der Seemaus *aphrodita aculeata* (b) und des Rüsselkäfers *pachyrhynchus argus* (c). Die Abbildung wurde von KINOSHITA *et al.*^[227], LU *et al.*^[228], PARKER *et al.*^[230] und ZHAO *et al.*^[10] mit Genehmigungen von *John Wiley and Sons, Inc.* (Copyright © 2005), *IOP Publishing* (Copyright © 2016), *Springer Nature* (Copyright © 2003) und *The Royal Society of Chemistry* (Copyright © 2012) übernommen und bearbeitet..... 48

Abbildung 5-2: Fotos (oben) und REM-Aufnahmen (unten) von Opaledelsteinen (a), der Marmorbeere *pilla condensata* (b) und des Schmetterlings *morphus didius* (c). Die Abbildung wurde von MARLOW *et al.*^[235], VIGNOLINI *et al.*^[238], KINOSHITA *et al.*^[227], KANG *et al.*^[239] und SANDERS^[237] mit Genehmigungen von *John Wiley and Sons, Inc.* (Copyright ©

2009, 2005), <i>National Academy of Science</i> (Copyright © 2012), <i>Elsevier</i> (Copyright © 2010) und <i>Springer Nature</i> (Copyright © 1964) adaptiert.....	50
Abbildung 5-3: Schematische Darstellung eines eindimensionalen (links), zweidimensionalen (Mitte) und dreidimensionalen (rechts) photonischen Kristalls.	51
Abbildung 5-4: Schematische Darstellung der Lichtausbreitung in einem eindimensionalen photonischen Kristall bei senkrechtem Lichteinfall. Gezeigt sind die einfallenden (links) und reflektierten (Mitte) Wellen sowie die daraus resultierende stehende gedämpfte Welle (rechts). Das hochbrechende Medium ist in blau und das niedrigbrechende Medium in Rot dargestellt.....	55
Abbildung 5-5: Möglichkeiten für die Akkumulation der Photonen bei der Ausbildung einer stehenden Welle in einem eindimensionalen photonischen Kristall (links) sowie das zugehörige Dispersionsdiagramm mit der daraus resultierenden photonischen Bandlücke (rechts).....	55
Abbildung 5-6: Links) Darstellung der Netzebenen in einem Modellkristall mit fcc-Gitter sowie REM-Aufnahmen der (111)-Ebene (rot), der (-111)-Ebene (rot), der (220)-Ebene (gelb) und der (200)-Ebene (blau) eines Opals. Rechts) Die zugehörige Brillouin-Zone im reziproken Raum mit den eingezeichneten Symmetriepunkten der Netzebenen und den entsprechenden reziproken Gittervektoren, die senkrecht auf den Netzebenen stehen. Die Abbildung wurde von LOPEZ ^[264] mit Genehmigung von <i>John Wiley and Sons, Inc.</i> (Copyright © 2003) übernommen und bearbeitet.	56
Abbildung 5-7: Photonische Bandstruktur für einen dreidimensionalen Opal bestehend aus SiO ₂ -Kugeln. Die resultierende photonische Pseudobandlücke zwischen den Symmetriepunkten Γ und L ist in Rot dargestellt. Die Abbildung wurde von LOPEZ ^[264] mit Genehmigung von <i>John Wiley and Sons, Inc.</i> (Copyright © 2003) übernommen und bearbeitet.....	57
Abbildung 5-8: Fotos (oben) und REM-Aufnahmen (unten) des Affen <i>mandrillus sphinx</i> (a), der Libelle <i>enallagma civile</i> (b) und des Schmuckvogels <i>cotinga mayana</i> (c). Die Abbildung wurde von PRUM <i>et al.</i> ^[15-16] und DUFRESNE <i>et al.</i> ^[12] mit Genehmigungen von der <i>Company of Biologists LTD.</i> (Copyright © 2004) und <i>The Royal Society of Chemistry</i> (Copyright © 2009) adaptiert.	60
Abbildung 5-9: Anordnungsmöglichkeiten einer dielektrischen Kugel zu einem photonischen Kristall (links) und einem photonischen Glas (rechts). Daneben sind entsprechende REM-Aufnahmen sowie Fotos der winkelabhängigen und winkelunabhängigen Reflexionsfarbe eines photonischen Kristalls und eines photonischen Glases gezeigt. Die Abbildung wurde von HARUN-UR-RASHID <i>et al.</i> ^[270] mit Genehmigung von <i>John Wiley and Sons, Inc.</i> (Copyright © 2010) adaptiert.	61
Abbildung 5-10: Schematische Darstellung des Quellungsmechanismus in einem PS- <i>b</i> -P2VP basierten lamellaren photonischen Gel. In Abhängigkeit von dem Gegenion können die quarternisierten P2VP Lamellen selektiv gequollen werden, wodurch die Reflexionsfarbe von Blau bis hin zu Rot moduliert werden kann (links). Die entsprechenden Fotos und UV/Vis-Messungen sind rechts dargestellt. Die Abbildung wurde von LIM <i>et al.</i> ^[290] mit Genehmigung von der <i>American Chemical Society</i> (Copyright © 2012) adaptiert.	63

Abbildung 5-11: Synthese von *bottlebrushes* mittels ROMP von Isocyanat-basierten Norbornen Makromonomeren (oben). Unten sind schematisch die starren helikalen Makromonomere, das Bürstenblockcopolymer und die Selbstanordnung zu einem photonischen Kristall sowie Fotos der daraus resultierenden farbigen Filme gezeigt. Die Abbildung wurde von Miyake *et al.*^[302] mit Genehmigung von der *American Chemical Society* (Copyright © 2012) adaptiert. 64

III Schemenverzeichnis

- Schema 2-1:** Reaktionsmechanismus des bifunktionellen Initiators Natriumnaphthalid am Beispiel von Styrol. Hierbei wird durch einen *Single-Electron-Transfer* (SET) des Natriums auf das niedrigste antibindende π^* -Orbital des Naphthalins zunächst ein Radikalanion gebildet. Durch einen weiteren SET vom Radikalanion des Naphthalids auf das Monomer entsteht ein Styrol-Radikalanion, wobei durch Rekombination zweier Styrol-Radikalanionen ein Dianion gebildet wird, welches eine Polymerisation in zwei Richtungen entlang der Kette starten kann.^[32, 39] 8
- Schema 2-2:** Schematische Darstellung der einzelnen Teilschritte zur kinetischen Beschreibung der anionischen Polymerisation mittels der Geschwindigkeitskonstanten des Kettenstarts k_i , des Kettenwachstums k_p , des Kettenabbruchs k_t und möglicher Übertragungsreaktionen k_{tr} . Hierbei bezeichnet I den aktiven Initiator, M das Monomer, P und P' die aktive bzw. terminierte Polymerkette, HX das Abbruchreagenz, Y das Abbruchprodukt und X einen Kettenüberträger.^[37] 9
- Schema 2-3:** FUOSS-WINSTEIN Gleichgewichte zur Darstellung der verschiedenen Ionenpaare in einem polaren Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Salzkonzentration und der Polarität des Lösungsmittels.^[46-47] 12
- Schema 2-4:** Thermische Zersetzungsreaktion von Polystyryllithium in Cyclohexan. Durch die Abspaltung eines Hydridions wird die Polystyrolkette terminal mit einer Vinylgruppe unter der Ausbildung eines aciden Protons in γ -Stellung, terminiert. Durch den anschließenden Transfer dieses Protons auf eine weitere Polymerkette wird ein stabiles und relativ unreaktives Anion gebildet. (PS: Polystyrol).^[38, 56] 15
- Schema 2-5:** Thermische Zersetzung von Polydienen unter Abspaltung von Lithiumhydrid. Das hierbei gebildete Makroanion kann durch die Reaktion mit einer weiteren Polydienkette dimerisieren und durch Wiederholung dieser Reaktionssequenz Trimere ausbilden. (P: Polymerkette).^[56] 15
- Schema 2-6:** Zersetzungsreaktionen von THF in der Gegenwart von Lithiumorganylen.^[57] 16
- Schema 2-7:** Kettenübertragungsreaktion in der anionischen Polymerisation am Beispiel von Toluol als Kettenüberträger. Durch die Übertragung eines Protons von Toluol auf das Makroanion wird ein Benzylanion gebildet, welches in der Lage ist, eine Polymerisation zu initiieren. (P: Polymerkette).^[56] 16
- Schema 2-8:** Nebenreaktionen der anionischen Polymerisation von Methacrylaten am Beispiel von Methylmethacrylat. a) Nukleophiler Angriff des Initiators *n*-BuLi auf die Carbonylgruppe des Methacrylats unter Ausbildung eines Ketons. b) Nukleophiler intramolekularer Angriff des aktiven Kettenendes auf eine Carbonylgruppe unter Ausbildung eines cyclischen Sechsrings (*Backbiting*). 20
- Schema 2-9:** Bildung des sterisch anspruchsvollen Initiators Diphenylhexyllithium (DPHLi) ausgehend von *n*-BuLi und 1,1'-Diphenylethylen (DPE). Dieser Initiator kann eine anionische Polymerisation von Methacrylaten initiieren, aber nicht die Carbonylgruppe nukleophil angreifen. 20

Schema 2-10:	Gleichgewicht des aktiven Kettenendes von Methacrylaten zwischen Ester-, Etherenolat- und aggregierter Form am Beispiel von Polymethylmethacrylat.	21
Schema 2-11:	Reaktion von Polystyrylanionen mit Chloro(chloromethyl)dimethylsilan und der anschließenden Kopplung mit lebenden Poly(2-vinylpyridin)-Ketten zum Aufbau eines PS- <i>b</i> -P2VP Blockcopolymeren. ^[80]	22
Schema 2-12:	Gezeigt sind die <i>One-Pot</i> Synthesen von PI- <i>b</i> -PS (oben) und von PI- <i>b</i> -P4MS (unten) mittels statistischer anionischer Copolymerisation auf der linken Seite. Rechts sind die Reaktivitätsparameter der Monomere von Isopren (rot) und Styrol (hellblau) oder 4-Methylstyrol (blau) gegen den Umsatz aufgetragen, was die Zusammensetzung der Blockcopolymeren entlang der Polymerkette widerspiegelt. Die Einbauprofile wurden anhand der Reaktivitätsverhältnisse der Monomere mittels ¹ H-NMR-Messungen ermittelt. Diese Abbildung wurde von GRUNE <i>et al.</i> ^[81] mit Genehmigung der <i>American Chemical Society</i> (Copyright © 2018) übernommen und bearbeitet.	23
Schema 2-13:	Schematische Darstellung zum Aufbau von <i>Graft</i> -Copolymeren mittels <i>grafting to</i> (oben), <i>grafting from</i> (Mitte) und <i>grafting through</i> (unten). In Anlehnung an die Literatur. ^[82]	24
Schema 2-14:	Synthese von zylindrischen Polymerbürsten mit dendritischen Seitenketten mittels der Postmodifizierung von Polyisopren und der anschließenden Funktionalisierung mit PS- <i>b</i> -PI.(epox: epoxidiert; G0: nullte Generation (PI); G1: erste Generation (PI- <i>g</i> -(PS- <i>b</i> -PI)); G3: dritte Generation).In Anlehnung an die Literatur. ^[105]	25
Schema 2-15:	CHALK-HARROD-Mechanismus der Übergangsmetall katalysierten Hydrosilylierung von Alkenen. In Anlehnung an die Literatur. ^[112]	26
Schema 4-1:	Darstellung der reversiblen Konformationsänderung einer <i>Stimulus-responsiven</i> Polymerkette in Lösung bei Einwirken eines äußeren Reizes.....	38
Schema 4-2:	Darstellung der photoinduzierten <i>cis-trans</i> -Isomerisierung eines Azobenzolhaltigen Tensids. ^[185]	41
Schema 4-3:	Reversible Reduktions-Oxidations-Reaktion von Ferrocen zum Ferrocenium-Ion, was exemplarisch anhand von Polyvinylferrocen gezeigt ist.	42
Schema 4-4:	Schematische Darstellung der Bildung eines Nanoreaktors basierend auf den Blockcopolymeren PEG- <i>b</i> -PSBA und PEG- <i>b</i> -PS. Durch das <i>Stimuli-responsive</i> Verhalten der Blockcopolymeren gegenüber Zuckermolekülen werden Nanoreaktoren mit einer permeablen Corona erhalten, so dass im Inneren des Reaktors enzymkatalysierte Reaktionen ablaufen können. In Anlehnung an die Literatur. ^[212]	43
Schema 7-1:	Syntheschema für die anionische <i>grafting-to</i> Strategie zur Generierung von <i>Graft</i> -Blockcopolymeren.	95

IV Literaturverzeichnis

- [1] J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, J. N. Winn, R. D. Meade, *Princeton Univ. Press, Princeton, NJ* **2008**.
- [2] M. Gallej, Technische Universität **2010**.
- [3] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Nature* **1997**, 386, 143.
- [4] A. Birner, K. Busch, F. Müller, *Physikalische Blätter* **1999**, 55, 27-33.
- [5] C. Barner-Kowollik, A. S. Goldmann, F. H. Schacher, *Macromolecules* **2016**, 49, 5001-5016.
- [6] J. Knight, *Nature* **2003**, 424, 847.
- [7] J. H. Lee, C. Y. Koh, J. P. Singer, S. J. Jeon, M. Maldovan, O. Stein, E. L. Thomas, *Advanced Materials* **2014**, 26, 532-569.
- [8] J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, S. Fan, *Solid State Communications* **1997**, 102, 165-173.
- [9] A. McDougal, B. Miller, M. Singh, M. Kolle, *Journal of Optics* **2019**.
- [10] Y. Zhao, Z. Xie, H. Gu, C. Zhu, Z. Gu, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 3297-3317.
- [11] J. Xu, Z. Guo, *Journal of Colloid & Interface Science* **2013**, 406, 1-17.
- [12] E. R. Dufresne, H. Noh, V. Saranathan, S. G. Mochrie, H. Cao, R. O. Prum, *Soft Matter* **2009**, 5, 1792-1795.
- [13] S. Kinoshita, S. Yoshioka, J. Miyazaki, *Reports on Progress in Physics* **2008**, 71, 076401.
- [14] M. E. McNamara, D. E. Briggs, P. J. Orr, H. Noh, H. Cao, *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* **2011**, 279, 1114-1121.
- [15] R. O. Prum, J. A. Cole, R. H. Torres, *Journal of Experimental Biology* **2004**, 207, 3999-4009.
- [16] R. O. Prum, R. H. Torres, *Journal of Experimental Biology* **2004**, 207, 2157-2172.
- [17] Y. Takeoka, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, 1, 6059-6074.
- [18] C. E. Finlayson, J. J. Baumberg, *Polymer International* **2013**, 62, 1403-1407.
- [19] Y. Xia, B. Gates, Z. Y. Li, *Advanced Materials* **2001**, 13, 409-413.
- [20] J. Ge, Y. Yin, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 1492-1522.
- [21] S. Furumi, *Polymer Journal* **2013**, 45, 579.
- [22] C. Fenzl, T. Hirsch, O. S. Wolfbeis, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, 53, 3318-3335.
- [23] W. Zhang, J. Gu, Q. Liu, H. Su, T. Fan, D. Zhang, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, 16, 19767-19780.
- [24] J. E. Stumpel, D. J. Broer, A. P. Schenning, *Chemical Communications* **2014**, 50, 15839-15848.
- [25] F. H. Schacher, P. A. Rugar, I. Manners, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 7898-7921.
- [26] C. M. Bates, F. S. Bates, *Macromolecules* **2016**, 50, 3-22.
- [27] P. Alexandridis, T. A. Hatton, *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects* **1995**, 96, 1-46.
- [28] K. Knoll, N. Nießner, in *Macromolecular Symposia*, Vol. 132, Wiley Online Library, **1998**, pp. 231-243.
- [29] G. Kraus, C. Childers, J. Gruver, *Journal of Applied Polymer Science* **1967**, 11, 1581-1591.
- [30] D. Leibig, J. Morsbach, E. Grune, J. Herzberger, A. H. E. Müller, H. Frey, *Chemie in unserer Zeit* **2017**, 51, 254-263.
- [31] K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan, A. Wenz, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1934**, 511, 64-88.
- [32] D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 173-219.
- [33] M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168.

- [34] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 2656-2657.
- [35] M. Szwarc, A. Rembaum, *Journal of Polymer Science* **1956**, 22, 189-191.
- [36] O. W. Webster, *Science* **1991**, 251, 887-893.
- [37] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, U. Guhr, *Makromolekulare Chemie*, Springer, **2003**.
- [38] M. Szwarc, M. Van Beylen, *Ionic Polymerization and Living Polymers*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [39] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 3211-3234.
- [40] D. J. Worsfold, S. Bywater, *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, 42, 2884-2892.
- [41] M. Litt, M. Szwarc, *Journal of Polymer Science* **1960**, 42, 159-164.
- [42] P. J. Flory, *Journal of the American Chemical Society* **1940**, 62, 1561-1565.
- [43] D. Worsfold, S. Bywater, *Canadian Journal of Chemistry* **1960**, 38, 1891-1900.
- [44] S. Bywater, D. Worsfold, *Canadian Journal of Chemistry* **1962**, 40, 1564-1570.
- [45] M. v. Beylen, D. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, *The Journal of Physical Chemistry* **1966**, 70, 157-161.
- [46] S. Winstein, E. Clippinger, A. Fainberg, G. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 2597-2598.
- [47] R. M. Fuoss, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 5059-5061.
- [48] J. Smid, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, 40, 2101-2107.
- [49] T. Kawauchi, M. Ohara, M. Udo, M. Kawauchi, T. Takeichi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, 1677-1682.
- [50] M. Gallei, C. Rüttiger, *Chemistry—A European Journal* **2018**, 24, 10006-10021.
- [51] I. Luzinov, S. Minko, V. V. Tsukruk, *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, 635-698.
- [52] K. Senshu, M. Kobayashi, N. Ikawa, S. Yamashita, A. Hirao, S. Nakahama, *Langmuir* **1999**, 15, 1763-1769.
- [53] K. Senshu, S. Yamashita, M. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *Langmuir* **1995**, 11, 2293-2300.
- [54] K. Senshu, S. Yamashita, H. Mori, M. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *Langmuir* **1999**, 15, 1754-1762.
- [55] S. K. Varshney, C. Jacobs, J. P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jerome, R. Fayt, P. Teyssie, *Macromolecules* **1991**, 24, 4997-5000.
- [56] H. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*, CRC Press, **1996**.
- [57] J. Clayden, *Organolithiums: Selectivity for Synthesis*, Vol. 23, Elsevier, **2002**.
- [58] S. Ouaddad, A. Deffieux, F. Peruch, *Pure & Applied Chemistry* **2012**, 84, 2065-2080.
- [59] C. Almeida, L. Akcelrud, *Polymer International* **1998**, 47, 497-502.
- [60] D. L. Glusker, R. A. Galluccio, R. A. Evans, *Journal of the American Chemical Society* **1964**, 86, 187-196.
- [61] D. L. Glusker, I. Lysloff, E. Stiles, *Journal of Polymer Science* **1961**, 49, 315-334.
- [62] D. L. Glusker, E. Stiles, B. Yoncoskie, *Journal of Polymer Science* **1961**, 49, 297-313.
- [63] S. Krause, L. Defonso, D. L. Glusker, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, 3, 1617-1630.
- [64] W. Goode, F. Owens, R. Fellmann, W. Snyder, J. Moore, *Journal of Polymer Science* **1960**, 46, 317-331.
- [65] W. Goode, F. Owens, W. Myers, *Journal of Polymer Science* **1960**, 47, 75-89.
- [66] R. K. Graham, D. L. Dunkelberger, W. E. Goode, *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82, 400-403.
- [67] T. Ishizone, K. Yoshimura, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1998**, 31, 8706-8712.
- [68] V. H. Schreiber, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry & Physics Today* **1960**, 36, 86-88.

- [69] S. K. Varshney, J. Hautekeer, R. Fayt, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2618-2622.
- [70] D. Wiles, S. Bywater, *Transactions of the Faraday Society* **1965**, *61*, 150-158.
- [71] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93-146.
- [72] R. B. Grubbs, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2017**, *50*, 6979-6997.
- [73] D. J. Keddie, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 496-505.
- [74] N. Akeroyd, B. Klumperman, *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 1207-1231.
- [75] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 15-54.
- [76] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, *29*, 952-981.
- [77] C. E. Hoyle, A. B. Lowe, C. N. Bowman, *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1355-1387.
- [78] A. Touris, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1969-1976.
- [79] P. Rempp, E. Franta, J.-E. Herz, in *Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization*, Springer, **1988**, pp. 145-173.
- [80] V. Bellas, M. Rehahn, *Macromolecular Chemistry & Physics* **2009**, *210*, 320-330.
- [81] E. Grune, T. Johann, M. Appold, C. Wahlen, J. Blankenburg, D. Leibig, A. H. E. Müller, M. Gallei, H. Frey, *Macromolecules* **2018**, *51*, 3527-3537.
- [82] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays, *Progress in Polymer Science* **2006**, *31*, 1068-1132.
- [83] N. Hadjichristidis, S. Pispas, H. Iatrou, M. Pitsikalis, *Current Organic Chemistry* **2002**, *6*, 155-176.
- [84] D. Dukes, Y. Li, S. Lewis, B. Benicewicz, L. Schadler, S. K. Kumar, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1564-1570.
- [85] D. Neugebauer, *Polymer* **2015**, *72*, 413-421.
- [86] D. J. Siegwart, J. K. Oh, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 18-37.
- [87] F. Candau, F. Afchar-Taromi, P. Rempp, *Polymer* **1977**, *18*, 1253-1257.
- [88] D. Rahlwes, J. Roovers, S. Bywater, *Macromolecules* **1977**, *10*, 604-609.
- [89] J. Roovers, P. Toporowski, J. Martin, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1897-1903.
- [90] P. Boehm, M. Mondeshki, H. Frey, *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 1861-1867.
- [91] G. de la Cruz, H. Schüle, J. Losada, M. P. García-Armada, H. Frey, B. Alonso, C. M. Casado, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 44-53.
- [92] T. Ganicz, W. Stańczyk, E. Białecka-Florjańczyk, I. Śledzińska, *Polymer* **1996**, *37*, 4167-4174.
- [93] L. Chabanne, S. Pfirrmann, D. J. Lunn, I. Manners, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2353-2360.
- [94] J. Kong, T. Schmalz, G. n. Motz, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1280-1291.
- [95] H. Kudo, Y. Fujiwara, M. Miyasaka, T. Nishikubo, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 5746-5751.
- [96] C. X. Liao, W. P. Weber, *Macromolecules* **1993**, *26*, 563-566.
- [97] A. G. Marcos, T. M. Pusel, R. Thomann, T. Pakula, L. Okrasa, S. Geppert, W. Gronski, H. Frey, *Macromolecules* **2006**, *39*, 971-977.
- [98] I. Martínez-Montero, S. Brun a, A. M. Gonza lez-Vadillo, I. Cuadrado, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1301-1315.
- [99] V. Rittscher, M. Gallei, *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 5653-5662.
- [100] L. Sacarescu, M. Simionescu, G. Sacarescu, V. Hamciuc, *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, 1284-1291.
- [101] R. Shankar, A. Saxena, A. S. Brar, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *628*, 262-270.
- [102] F. Wurm, S. Hilf, H. Frey, *Chemistry—A European Journal* **2009**, *15*, 9068-9077.
- [103] F. Wurm, H. Schüle, H. Frey, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9602-9611.
- [104] S. Lee, H. Lee, T. Chang, A. Hirao, *Macromolecules* **2017**, *50*, 2768-2776.

- [105] H. Zhang, C. Qu, J. He, *Polymer* **2015**, 64, 240-248.
- [106] G. G. Cameron, M. Y. Qureshi, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1981**, 2, 287-291.
- [107] N. Hadjichristidis, M. Xenidou, H. Iatrou, M. Pitsikalis, Y. Poulos, A. Avgeropoulos, S. Sioula, S. Paraskeva, G. Velis, D. J. Lohse, *Macromolecules* **2000**, 33, 2424-2436.
- [108] C. Fernyhough, R. Young, D. Poche, A. Degroot, F. Bosscher, *Macromolecules* **2001**, 34, 7034-7041.
- [109] T. Hayakawa, M. Seino, R. Goseki, T. Hirai, R. Kikuchi, M.-a. Kakimoto, M. Tokita, H. Yokoyama, S. Horiuchi, *Polymer Journal* **2006**, 38, 567.
- [110] S. G. Jang, B. J. Kim, C. J. Hawker, E. J. Kramer, *Macromolecules* **2011**, 44, 9366-9373.
- [111] S. G. Jang, A. Khan, M. D. Dimitriou, B. J. Kim, N. A. Lynd, E. J. Kramer, C. J. Hawker, *Soft Matter* **2011**, 7, 6255-6263.
- [112] D. Troegel, J. Stohrer, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, 255, 1440-1459.
- [113] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics, Vol. 23*, Oxford university press New York, **2003**.
- [114] F. S. Bates, *Science* **1991**, 251, 898-905.
- [115] F. S. Bates, G. Fredrickson, *Physics Today* **2000**, 52.
- [116] I. W. Hamley, *Developments in Block Copolymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [117] K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, John Wiley & Sons, **2009**.
- [118] V. Abetz, P. F. Simon, in *Block Copolymers I*, Springer, **2005**, pp. 125-212.
- [119] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, 41, 525-557.
- [120] G. H. Fredrickson, F. S. Bates, *Annual Review of Materials Science* **1996**, 26, 501-550.
- [121] J. A. Dolan, B. D. Wilts, S. Vignolini, J. J. Baumberg, U. Steiner, T. D. Wilkinson, *Advanced Optical Materials* **2015**, 3, 12-32.
- [122] I. W. Hamley, I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers, Vol. 19*, Oxford University Press Oxford, **1998**.
- [123] M. A. Hillmyer, in *Block Copolymers II*, Springer, **2005**, pp. 137-181.
- [124] H.-C. Kim, S.-M. Park, W. D. Hinsberg, *Chemical Reviews* **2009**, 110, 146-177.
- [125] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, *Block Copolymers in Nanoscience*, John Wiley & Sons, **2007**.
- [126] N. A. Lynd, A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, 875-893.
- [127] K. Almdal, J. H. Rosedale, F. S. Bates, G. D. Wignall, G. H. Fredrickson, *Physical Review Letters* **1990**, 65, 1112.
- [128] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, 13, 1602-1617.
- [129] F. S. Bates, J. H. Rosedale, G. H. Fredrickson, *The Journal of Chemical Physics* **1990**, 92, 6255-6270.
- [130] G. H. Fredrickson, E. Helfand, *The Journal of Chemical Physics* **1987**, 87, 697-705.
- [131] D. F. Leary, M. C. Williams, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1973**, 11, 345-358.
- [132] D. J. Meier, in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, Vol. 26*, Wiley Online Library, **1969**, pp. 81-98.
- [133] S. Krause, *Macromolecules* **1970**, 3, 84-86.
- [134] E. Helfand, *Macromolecules* **1975**, 8, 552-556.
- [135] E. Helfand, *Accounts of Chemical Research* **1975**, 8, 295-299.
- [136] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* **1976**, 9, 879-888.
- [137] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* **1978**, 11, 960-966.
- [138] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* **1980**, 13, 994-998.
- [139] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Polymer Engineering & Science* **1977**, 17, 582-586.
- [140] A. Semenov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **1985**, 88, 1242-1256.
- [141] A. Semenov, *Macromolecules* **1989**, 22, 2849-2851.

- [142] M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Physical Review Letters* **1994**, 73, 86.
- [143] D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1994**, 27, 4063-4075.
- [144] A. K. Khandpur, S. Foerster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal, K. Mortensen, *Macromolecules* **1995**, 28, 8796-8806.
- [145] S. Foerster, A. K. Khandpur, J. Zhao, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, *Macromolecules* **1994**, 27, 6922-6935.
- [146] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, 29, 7641-7644.
- [147] F. S. Bates, M. F. Schulz, A. K. Khandpur, S. Förster, J. H. Rosedale, K. Almdal, K. Mortensen, *Faraday Discussions* **1994**, 98, 7-18.
- [148] K. A. Koppi, M. Tirrell, F. S. Bates, *Physical Review Letters* **1993**, 70, 1449.
- [149] M. W. Matsen, M. Schick, *Physical Review Letters* **1994**, 72, 2660.
- [150] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, 29, 1091-1098.
- [151] M. Matsen, F. Bates, *The Journal of Chemical Physics* **1997**, 106, 2436-2448.
- [152] A. Blanazs, S. P. Armes, A. J. Ryan, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, 267-277.
- [153] T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M. V. Flores-Merino, L. R. Perez, G. Battaglia, *Nano Today* **2008**, 3, 38-46.
- [154] D. Heinz, E. Amado, J. Kressler, *Polymers* **2018**, 10, 960.
- [155] P. Alexandridis, B. Lindman, *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, Elsevier, **2000**.
- [156] R. C. Hayward, D. J. Pochan, *Macromolecules* **2010**, 43, 3577-3584.
- [157] D. Klinger, M. J. Robb, J. M. Spruell, N. A. Lynd, C. J. Hawker, L. A. Connal, *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 5038-5042.
- [158] K. Letchford, H. Burt, *European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics* **2007**, 65, 259-269.
- [159] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 5969-5985.
- [160] X.-L. Sun, D.-M. Liu, S. Pei, K.-K. Li, W.-M. Wan, *ACS Macro Letters* **2016**, 5, 1180-1184.
- [161] A. Göthlich, S. Koltzenburg, G. Schornick, *Chemie in unserer Zeit* **2005**, 39, 262-273.
- [162] E. Cabane, X. Zhang, K. Langowska, C. G. Palivan, W. Meier, *Biointerphases* **2012**, 7, 9.
- [163] J. Hu, H. Meng, G. Li, S. I. Ibekwe, *Smart Materials & Structures* **2012**, 21, 053001.
- [164] A. E. Smith, X. Xu, C. L. McCormick, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 45-93.
- [165] P. R. Malenfant, J. Wan, S. T. Taylor, M. Manoharan, *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, 43.
- [166] M. C. Orilall, U. Wiesner, *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 520-535.
- [167] A. Le Duigou, M. Castro, *Scientific Reports* **2016**, 6, 18105.
- [168] J. Teyssier, S. V. Saenko, D. Van Der Marel, M. C. Milinkovitch, *Nature Communications* **2015**, 6, 6368.
- [169] G. Roblin, *Biological Reviews* **1979**, 54, 135-153.
- [170] R. Geryak, V. V. Tsukruk, *Soft Matter* **2014**, 10, 1246-1263.
- [171] M. A. C. Stuart, W. T. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, *Nature Materials* **2010**, 9, 101.
- [172] C. Boyer, N. A. Corrigan, K. Jung, D. Nguyen, T.-K. Nguyen, N. N. M. Adnan, S. Oliver, S. Shanmugam, J. Yeow, *Chemical Reviews* **2015**, 116, 1803-1949.
- [173] S. Dai, P. Ravi, K. C. Tam, *Soft Matter* **2008**, 4, 435-449.
- [174] A. Gandhi, A. Paul, S. O. Sen, K. K. Sen, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* **2015**, 10, 99-107.
- [175] R. Gracia, D. Mecerreyes, *Polymer Chemistry* **2013**, 4, 2206-2214.
- [176] M. R. Islam, Z. Lu, X. Li, A. K. Sarker, L. Hu, P. Choi, X. Li, N. Hakobyan, M. J. Serpe, *Analytica Chimica Acta* **2013**, 789, 17-32.
- [177] P. Novák, K. Müller, K. Santhanam, O. Haas, *Chemical Reviews* **1997**, 97, 207-282.
- [178] D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 278-301.

- [179] X. Sui, X. Feng, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Journal of Materials Chemistry B* **2013**, 1, 1658-1672.
- [180] E. S. Gil, S. M. Hudson, *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, 1173-1222.
- [181] F. Liu, M. W. Urban, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 3-23.
- [182] H. Meng, J. Hu, *Journal of Intelligent Material Systems & Structures* **2010**, 21, 859-885.
- [183] S. Salzinger, U. B. Seemann, A. Plikhta, B. Rieger, *Macromolecules* **2011**, 44, 5920-5927.
- [184] N. Zhang, S. Salzinger, B. Rieger, *Macromolecules* **2012**, 45, 9751-9758.
- [185] E. Chevallier, C. Monteux, F. Lequeux, C. Tribet, *Langmuir* **2012**, 28, 2308-2312.
- [186] Z. Z. Gu, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *Advanced Materials* **2001**, 13, 1295-1298.
- [187] D. Han, X. Tong, Y. Zhao, *Macromolecules* **2011**, 44, 437-439.
- [188] O. Yaroshchuk, A. Kiselev, Y. Zakrevskyy, J. Stumpe, J. Lindau, *The European Physical Journal E* **2001**, 6, 57-67.
- [189] J. Du, L. Fan, Q. Liu, *Macromolecules* **2012**, 45, 8275-8283.
- [190] E. Lallana, N. Tirelli, *Macromolecular Chemistry & Physics* **2013**, 214, 143-158.
- [191] G. R. Whittell, I. Manners, *Advanced Materials* **2007**, 19, 3439-3468.
- [192] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nature Materials* **2011**, 10, 176.
- [193] A. S. Abd-El-Aziz, E. A. Strohm, *Polymer* **2012**, 53, 4879-4921.
- [194] A. S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor, N. Etkin, *Macromolecular Rapid Communications* **2014**, 35, 513-559.
- [195] M. Gallei, *Macromolecular Chemistry & Physics* **2014**, 215, 699-704.
- [196] T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, 39, 1800428.
- [197] M. A. Hempenius, C. Cirimi, F. L. Savio, J. Song, G. J. Vancso, *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31, 772-783.
- [198] Y. Ma, W.-F. Dong, M. A. Hempenius, H. Möhwald, G. J. Vancso, *Nature Materials* **2006**, 5, 724.
- [199] M. Tanabe, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 11434-11435.
- [200] H. Patel, X. Li, H. Karan, *Biosensors & Bioelectronics* **2003**, 18, 1073-1076.
- [201] M. Nakahata, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nature Communications* **2011**, 2, 511.
- [202] R. Savka, S. Foro, M. Gallei, M. Rehahn, H. Plenio, *Chemistry—A European Journal* **2013**, 19, 10655-10662.
- [203] Y. Yan, J. Zhang, L. Ren, C. Tang, *Chemical Society Reviews* **2016**, 45, 5232-5263.
- [204] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* **2013**, 32, 5873-5878.
- [205] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunsen, *Advanced Functional Materials* **2014**, 24, 1591-1601.
- [206] J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, M. Rehahn, *Macromolecules* **2013**, 46, 4255-4267.
- [207] C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, *Polymer* **2016**, 98, 429-436.
- [208] A. C. Balazs, J. Aizenberg, *Soft Matter* **2014**, 10, 1244-1245.
- [209] S. Bauer, S. Bauer-Gogonea, I. Graz, M. Kaltenbrunner, C. Keplinger, R. Schwödiauer, *Advanced Materials* **2014**, 26, 149-162.
- [210] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, 1325-1349.
- [211] C. Oerlemans, W. Bult, M. Bos, G. Storm, J. F. W. Nijsen, W. E. Hennink, *Pharmaceutical Research* **2010**, 27, 2569-2589.
- [212] K. T. Kim, J. J. Cornelissen, R. J. Nolte, J. C. van Hest, *Advanced Materials* **2009**, 21, 2787-2791.
- [213] H. Cabral, K. Kataoka, *Science & Technology of Advanced Materials* **2010**, 11, 014109.

- [214] H. Maeda, J. Wu, T. Sawa, Y. Matsumura, K. Hori, *Journal of Controlled Release* **2000**, 65, 271-284.
- [215] N. Nasongkla, E. Bey, J. Ren, H. Ai, C. Khemtong, J. S. Guthi, S.-F. Chin, A. D. Sherry, D. A. Boothman, J. Gao, *Nano Letters* **2006**, 6, 2427-2430.
- [216] Y. Li, K. Hindi, K. M. Watts, J. B. Taylor, K. Zhang, Z. Li, D. A. Hunstad, C. L. Cannon, W. J. Youngs, K. L. Wooley, *Chemical Communications* **2010**, 46, 121-123.
- [217] J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, C. Abetz, D. Höche, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 731-738.
- [218] K.-V. Peinemann, V. Abetz, P. F. Simon, *Nature Materials* **2007**, 6, 992.
- [219] R. M. Dorin, D. b. S. Marques, H. Sai, U. Vainio, W. A. Phillip, K.-V. Peinemann, S. P. Nunes, U. Wiesner, *ACS Macro Letters* **2012**, 1, 614-617.
- [220] R. M. Dorin, W. A. Phillip, H. Sai, J. Werner, M. Elimelech, U. Wiesner, *Polymer* **2014**, 55, 347-353.
- [221] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 7286-7295.
- [222] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, *Polymers* **2017**, 9, 491.
- [223] Y. Kang, J. J. Walish, T. Gorishnyy, E. L. Thomas, *Nature Materials* **2007**, 6, 957.
- [224] J. Ge, Y. Yin, *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 1530-1561.
- [225] L. Murr, D. Ramirez, *JOM* **2012**, 64, 469-474.
- [226] D. G. Stavenga, H. L. Leertouwer, T. Hariyama, H. A. De Raedt, B. D. Wilts, *PloS One* **2012**, 7, e49743.
- [227] S. Kinoshita, S. Yoshioka, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1442-1459.
- [228] T. Lu, W. Peng, S. Zhu, D. Zhang, *Nanotechnology* **2016**, 27, 122001.
- [229] P. Vukusic, J. R. Sambles, *Nature* **2003**, 424, 852.
- [230] A. R. Parker, V. L. Welch, D. Driver, N. Martini, *Nature* **2003**, 426, 786.
- [231] A. R. Parker, R. C. McPhedran, D. R. McKenzie, L. C. Botten, N.-A. P. Nicorovici, *Nature* **2001**, 409, 36.
- [232] T. M. Trzeciak, P. Vukusic, *Physical Review E* **2009**, 80, 061908.
- [233] P. Vukusic, *Physics World* **2004**, 17, 35.
- [234] F. Fleischhaker, R. Zentel, *Chemie in unserer Zeit* **2007**, 41, 38-44.
- [235] F. Marlow, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angewandte Chemie* **2009**, 121, 6328-6351.
- [236] J. Jones, J. Sanders, E. Segnit, *Nature* **1964**, 204, 990.
- [237] J. Sanders, *Nature* **1964**, 204, 1151.
- [238] S. Vignolini, P. J. Rudall, A. V. Rowland, A. Reed, E. Moyroud, R. B. Faden, J. J. Baumberg, B. J. Glover, U. Steiner, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109, 15712-15715.
- [239] S.-H. Kang, T.-Y. Tai, T.-H. Fang, *Current Applied Physics* **2010**, 10, 625-630.
- [240] O. Poncelet, G. Tallier, S. R. Mouchet, A. Crahay, J. Rasson, R. Kotipalli, O. Deparis, L. A. Francis, *Bioinspiration & Biomimetics* **2016**, 11, 036011.
- [241] R. A. Potyrailo, R. K. Bonam, J. G. Hartley, T. A. Starkey, P. Vukusic, M. Vasudev, T. Bunning, R. R. Naik, Z. Tang, M. A. Palacios, *Nature Communications* **2015**, 6, 7959.
- [242] S. Yoshioka, S. Kinoshita, *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* **2005**, 273, 129-134.
- [243] A. Seeboth, D. Löttsch, R. Ruhmann, O. Muehling, *Chemical Reviews* **2014**, 114, 3037-3068.
- [244] S. John, *Physical Review Letters* **1987**, 58, 2486.
- [245] E. Yablonovitch, *Physical Review Letters* **1987**, 58, 2059.
- [246] K. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, *Physical Review Letters* **1990**, 65, 3152.
- [247] E. Yablonovitch, T. Gmitter, K. Leung, *Physical Review Letters* **1991**, 67, 2295.
- [248] E. Yablonovitch, T. Gmitter, R. Meade, A. Rappe, K. Brommer, J. Joannopoulos, *Physical Review Letters* **1991**, 67, 3380.
- [249] E. Yablonovitch, K. Leung, *Physica B: Condensed Matter* **1991**, 175, 81-86.

- [250] H. S. Sözüer, J. W. Haus, *JOSA B* **1993**, *10*, 296-302.
- [251] S. G. Johnson, S. Fan, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, L. Kolodziejski, *Physical Review B* **1999**, *60*, 5751.
- [252] Y. Lu, H. Xia, G. Zhang, C. Wu, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 5952-5955.
- [253] Y. Chan, C. T. Chan, Z. Liu, *Physical Review Letters* **1998**, *80*, 956.
- [254] J. Foresi, P. R. Villeneuve, J. Ferrera, E. Thoen, G. Steinmeyer, S. Fan, J. Joannopoulos, L. Kimerling, H. I. Smith, E. Ippen, *Nature* **1997**, *390*, 143.
- [255] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, A. Chutinan, *Science* **2000**, *289*, 604-606.
- [256] S.-y. Lin, J. Fleming, D. Hetherington, B. Smith, R. Biswas, K. Ho, M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. Kurtz, J. Bur, *Nature* **1998**, *394*, 251.
- [257] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J. P. Mondia, *Nature* **2000**, *405*, 437.
- [258] K. Busch, S. John, *Physical Review E* **1998**, *58*, 3896.
- [259] M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1700648.
- [260] P. S. J. Russell, *Physics World* **1992**, *5*, 37.
- [261] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 2528-2554.
- [262] J. F. Galisteo-López, M. Ibisate, R. Sapienza, L. S. Froufe-Pérez, Á. Blanco, C. López, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 30-69.
- [263] S. Kasap, P. Capper, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, **2017**.
- [264] C. López, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1679-1704.
- [265] C. G. Schäfer, Technische Universität **2016**.
- [266] D. Scheid, Technische Universität Darmstadt **2016**.
- [267] P. D. García, R. Sapienza, C. López, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 12-19.
- [268] W. J. Wiscombe, *Applied Optics* **1980**, *19*, 1505-1509.
- [269] L. Jia, E. L. Thomas, *Physical Review B* **2011**, *84*, 125128.
- [270] M. Harun-Ur-Rashid, A. Bin Imran, T. Seki, M. Ishii, H. Nakamura, Y. Takeoka, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 579-583.
- [271] P. Garcia, R. Sapienza, J. Bertolotti, M. Martín, A. Blanco, A. Altube, L. Vina, D. Wiersma, C. López, *Physical Review A* **2008**, *78*, 023823.
- [272] P. D. García, R. Sapienza, Á. Blanco, C. López, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2597-2602.
- [273] R. Sapienza, P. García, J. Bertolotti, M. Martin, A. Blanco, L. Vina, C. López, D. Wiersma, *Physical Review Letters* **2007**, *99*, 233902.
- [274] S. Magkiriadou, J.-G. Park, Y.-S. Kim, V. N. Manoharan, *Physical Review E* **2014**, *90*, 062302.
- [275] M. Iwata, M. Teshima, T. Seki, S. Yoshioka, Y. Takeoka, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1605050.
- [276] Y. Takeoka, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 4905-4914.
- [277] Y. Takeoka, S. Yoshioka, A. Takano, S. Arai, K. Nueangnoraj, H. Nishihara, M. Teshima, Y. Ohtsuka, T. Seki, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *125*, 7402-7406.
- [278] Y. Takeoka, S. Yoshioka, M. Teshima, A. Takano, M. Harun-Ur-Rashid, T. Seki, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2371.
- [279] S. Yoshioka, Y. Takeoka, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2209-2215.
- [280] R. Hirashima, T. Seki, K. Katagiri, Y. Akuzawa, T. Torimoto, Y. Takeoka, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 344-348.
- [281] M. Teshima, T. Seki, Y. Takeoka, *Chemical Communications* **2018**, *54*, 2607-2610.
- [282] M. Retsch, M. Schmelzeisen, H.-J. r. Butt, E. L. Thomas, *Nano Letters* **2011**, *11*, 1389-1394.
- [283] Q. Zhao, C. E. Finlayson, C. G. Schaefer, P. Spahn, M. Gallei, L. Herrmann, A. V. Petukhov, J. J. Baumberg, *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 1494-1500.

- [284] M. Stefik, S. Guldin, S. Vignolini, U. Wiesner, U. Steiner, *Chemical Society Reviews* **2015**, 44, 5076-5091.
- [285] A. Urbas, Y. Fink, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1999**, 32, 4748-4750.
- [286] A. Urbas, R. Sharp, Y. Fink, E. L. Thomas, M. Xenidou, L. J. Fetters, *Advanced Materials* **2000**, 12, 812-814.
- [287] E. P. Chan, J. J. Walish, A. M. Urbas, E. L. Thomas, *Advanced Materials* **2013**, 25, 3934-3947.
- [288] Y. Fan, S. Tang, E. L. Thomas, B. D. Olsen, *ACS Nano* **2014**, 8, 11467-11473.
- [289] Y. Fan, J. J. Walish, S. Tang, B. D. Olsen, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2014**, 47, 1130-1136.
- [290] H. S. Lim, J.-H. Lee, J. J. Walish, E. L. Thomas, *ACS Nano* **2012**, 6, 8933-8939.
- [291] A. Noro, Y. Tomita, Y. Matsushita, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2016**, 49, 8971-8979.
- [292] A. Noro, Y. Tomita, Y. Shinohara, Y. Sageshima, J. J. Walish, Y. Matsushita, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2014**, 47, 4103-4109.
- [293] H. S. Kang, J. Lee, S. M. Cho, T. H. Park, M. J. Kim, C. Park, S. W. Lee, K. L. Kim, D. Y. Ryu, J. Huh, *Advanced Materials* **2017**, 29, 1700084.
- [294] J. J. Walish, Y. Kang, R. A. Mickiewicz, E. L. Thomas, *Advanced Materials* **2009**, 21, 3078-3081.
- [295] T. J. Park, S. K. Hwang, S. Park, S. H. Cho, T. H. Park, B. Jeong, H. S. Kang, D. Y. Ryu, J. Huh, E. L. Thomas, *ACS Nano* **2015**, 9, 12158-12167.
- [296] Y. Lu, C. Meng, H. Xia, G. Zhang, C. Wu, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, 1, 6107-6111.
- [297] Y. Ahn, E. Kim, J. Hyon, C. Kang, Y. Kang, *Advanced Materials* **2012**, 24, OP127-OP130.
- [298] Y. Qiao, Y. Zhao, X. Yuan, Y. Zhao, L. Ren, *Journal of Materials Science* **2018**, 53, 16160-16168.
- [299] A. L. Liberman-Martin, C. K. Chu, R. H. Grubbs, *Macromolecular Rapid Communications* **2017**, 38, 1700058.
- [300] R. J. Macfarlane, B. Kim, B. Lee, R. A. Weitekamp, C. M. Bates, S. F. Lee, A. B. Chang, K. T. Delaney, G. H. Fredrickson, H. A. Atwater, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 17374-17377.
- [301] G. M. Miyake, V. A. Piunova, R. A. Weitekamp, R. H. Grubbs, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 11246-11248.
- [302] G. M. Miyake, R. A. Weitekamp, V. A. Piunova, R. H. Grubbs, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 14249-14254.
- [303] B. R. Sveinbjörnsson, R. A. Weitekamp, G. M. Miyake, Y. Xia, H. A. Atwater, R. H. Grubbs, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109, 14332-14336.
- [304] Y.-G. Yu, C.-G. Chae, M.-J. Kim, H.-B. Seo, R. H. Grubbs, J.-S. Lee, *Macromolecules* **2018**, 51, 447-455.
- [305] V. A. Piunova, G. M. Miyake, C. S. Daeffler, R. A. Weitekamp, R. H. Grubbs, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 15609-15616.
- [306] B. M. Boyle, T. A. French, R. M. Pearson, B. G. McCarthy, G. M. Miyake, *ACS Nano* **2017**, 11, 3052-3058.
- [307] D.-P. Song, G. Jacucci, F. Dundar, A. Naik, H.-F. Fei, S. Vignolini, J. J. Watkins, *Macromolecules* **2018**, 51, 2395-2400.
- [308] Y. Huang, Y. Zheng, J. Pribyl, B. C. Benicewicz, *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, 5, 9873-9878.
- [309] C. Kang, E. Kim, H. Baek, K. Hwang, D. Kwak, Y. Kang, E. L. Thomas, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 7538-7539.
- [310] I. R. Howell, C. Li, N. S. Colella, K. Ito, J. J. Watkins, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 3641-3646.
- [311] C. Li, N. S. Colella, J. J. Watkins, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 13180-13188.

-
- [312] D. P. Song, C. Li, N. S. Colella, X. Lu, J. H. Lee, J. J. Watkins, *Advanced Optical Materials* **2015**, 3, 1169-1175.
- [313] D.-P. Song, C. Li, W. Li, J. J. Watkins, *ACS Nano* **2016**, 10, 1216-1223.
- [314] S. Guldin, M. Kolle, M. Stefik, R. Langford, D. Eder, U. Wiesner, U. Steiner, *Advanced Materials* **2011**, 23, 3664-3668.
- [315] S. J. Jeon, M. C. Chiappelli, R. C. Hayward, *Advanced Functional Materials* **2016**, 26, 722-728.
- [316] P. D. Hustad, G. R. Marchand, E. I. Garcia-Meitin, P. L. Roberts, J. D. Weinhold, *Macromolecules* **2009**, 42, 3788-3794.
- [317] R. Motokawa, T. Taniguchi, T. Kumada, Y. Iida, S. Aoyagi, Y. Sasaki, M. Kohri, K. Kishikawa, *Macromolecules* **2016**, 49, 6041-6049.
- [318] J. K. D. Mapas, T. Thomay, A. N. Cartwright, J. Ilavsky, J. Rzayev, *Macromolecules* **2016**, 49, 3733-3738.
- [319] J. Yoon, W. Lee, E. L. Thomas, *Nano Letters* **2006**, 6, 2211-2214.
- [320] J. Yoon, W. Lee, E. L. Thomas, *Advanced Materials* **2006**, 18, 2691-2694.
- [321] Y.-W. Chiang, C.-Y. Chou, C.-S. Wu, E.-L. Lin, J. Yoon, E. L. Thomas, *Macromolecules* **2015**, 48, 4004-4011.
- [322] W. Lee, J. Yoon, E. L. Thomas, H. Lee, *Macromolecules* **2013**, 46, 6528-6532.
- [323] A. Matsushita, S. Okamoto, *Macromolecules* **2014**, 47, 7169-7177.
- [324] M. Poutanen, G. Guidetti, T. I. Gröschel, O. V. Borisov, S. Vignolini, O. Ikkala, A. H. Gröschel, *ACS Nano* **2018**, 12, 3149-3158.
- [325] C. Lu, M. W. Urban, *ACS Macro Letters* **2015**, 4, 1317-1320.

Michael Appold

Darmstadt, 22. Mai 2019

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

(M. Appold)

Michael Appold

Darmstadt, 22. Mai 2019

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

(M. Appold)

Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

Im Folgenden ist aufgelistet, mit welchem Anteil ich an den Veröffentlichungen beteiligt war.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 40 %.

C. Rüttiger*, M. Appold*, H. Didzoleit, A. Elis, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, „Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers“, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 3415-3426. (*geteilte Erstautorenschaft)

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 70 %.

M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Polyvinylpyridine-Grafted Block Copolymers by an Iterative All Anionic Polymerization Strategy“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2018**, *219*, 1700187.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 60 %.

M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, „Multi-stimuli responsive block copolymers as a smart release platform for a polypyridyl ruthenium complex“, *Polymer Chemistry*, **2017**, *8*, 890-900.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 70 %.

M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, „One-Step Anionic Copolymerization Enables Formation of Linear Ultrahigh-Molecular-Weight Block Copolymer Films Featuring Vivid Structural Colors in the Bulk State“, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, *10*, 18202-18212.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 75 %.

M. Appold, M. Gallei, „Bio-Inspired Structural Colors based on Linear Ultra-High Molecular Weight Block Copolymers“, *ACS Applied Polymer Materials*, **2019**, *1*, 239-250.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 70 %.

M. Appold, J. Bareuther, M. Gallei, „Anionic Grafting to Strategies for Functional Polymethacrylates: Convenient Preparation of Stimuli-Responsive Block Copolymer Architectures“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2019**, 1800548.

(M. Appold)

Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

Referent: Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei

Korreferent: Prof. Dr. Markus Biesalski

Weder Referent (Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei) noch Korreferent (Prof. Dr. Markus Biesalski) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

- [1] C. Rüttiger*, M. Appold*, H. Didzoleit, A. Elis, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, „Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers“, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 3415-3426. (*geteilte Erstautorenschaft)
- [2] M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Polyvinylpyridine-Grafted Block Copolymers by an Iterative All Anionic Polymerization Strategy“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2018**, *219*, 1700187.
- [3] M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, „Multi-stimuli responsive block copolymers as a smart release platform for a polypyridyl ruthenium complex“, *Polymer Chemistry*, **2017**, *8*, 890-900.
- [4] M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, “One-Step Anionic Copolymerization Enables Formation of Linear Ultrahigh-Molecular-Weight Block Copolymer Films Featuring Vivid Structural Colors in the Bulk State”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, *10*, 18202-18212.
- [5] M. Appold, M. Gallei, “Bio-Inspired Structural Colors based on Linear Ultra-High Molecular Weight Block Copolymers”, *ACS Applied Polymer Materials*, **2019**, *1*, 239-250.
- [6] M. Appold, J. Bareuther, M. Gallei, “Anionic Grafting to Strategies for Functional Polymethacrylates: Convenient Preparation of Stimuli-Responsive Block Copolymer Architectures”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2019**, 1800548.

Darmstadt, 22. Mai 2019

Referent
(Prof. Dr.-Ing. Markus Gallei)

Korreferent
(Prof. Dr. Markus Biesalski)

Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

Drittgutachter: Prof. Dr. Holger Frey

Prof. Dr. Holger Frey, Drittgutachter der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit, war nicht an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

- [1] C. Rüttiger*, M. Appold*, H. Didzoleit, A. Elis, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, „Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers“, *Macromolecules*, **2016**, 49, 3415-3426. (*geteilte Erstautorenschaft)
- [2] M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Polyvinylpyridine-Grafted Block Copolymers by an Iterative All Anionic Polymerization Strategy“, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2018**, 219, 1700187.
- [3] M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, „Multi-stimuli responsive block copolymers as a smart release platform for a polypyridyl ruthenium complex“, *Polymer Chemistry*, **2017**, 8, 890-900.
- [4] M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, “One-Step Anionic Copolymerization Enables Formation of Linear Ultrahigh-Molecular-Weight Block Copolymer Films Featuring Vivid Structural Colors in the Bulk State”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2018**, 10, 18202-18212.
- [5] M. Appold, M. Gallei, “Bio-Inspired Structural Colors based on Linear Ultra-High Molecular Weight Block Copolymers”, *ACS Applied Polymer Materials*, **2019**, 1, 239-250.
- [6] M. Appold, J. Bareuther, M. Gallei, “Anionic Grafting to Strategies for Functional Polymethacrylates: Convenient Preparation of Stimuli-Responsive Block Copolymer Architectures”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2019**, 1800548.

Darmstadt, 28. August 2019

Drittgutachter
(Prof. Dr. Holger Frey)